

Sulfinato-Komplexe des Zinns

von

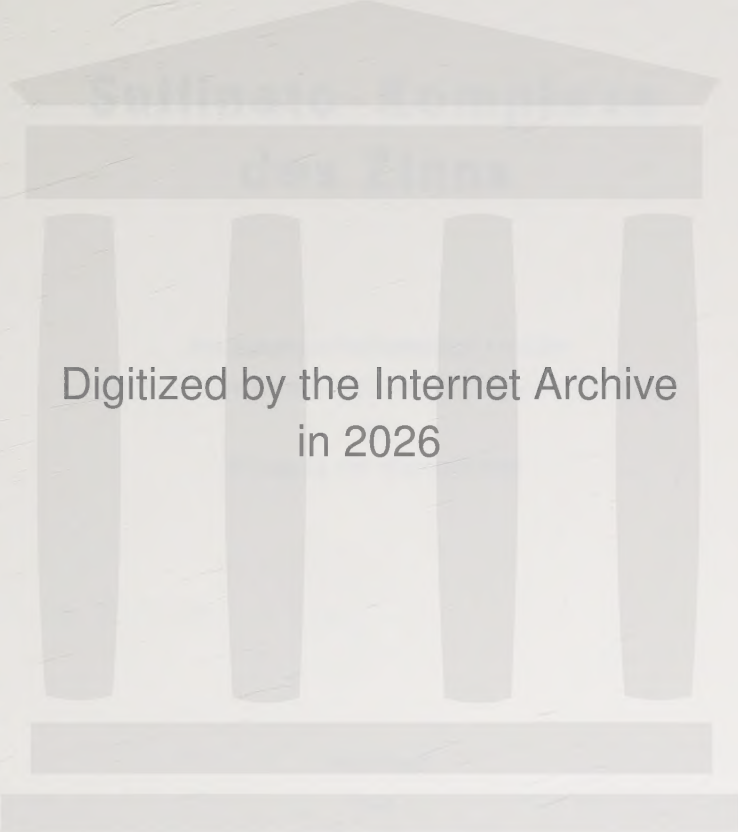
Udo Kunze

aus

Coburg

1970

1071-376



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0046

Sulfinato - Komplexe des Zinns

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Udo Kunze
aus
Coburg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 1970

Dekan: Professor Dr. W. Jaenicke

1. Berichterstatter: Wiss. Rat Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Wedler

Multa afferre possum, sed longum est.

Meiner lieben Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Wiss. Rat Dr. Ekkehard Lindner
ausgeführt.

Für die Aufnahme und Diskussion der Mössbauer-, Massen-
und Kernresonanz-Spektren danke ich sehr herzlich Herrn
Dr. G. Ritter vom Physikalischen Institut II, sowie den
Herren Dr. A. Haag und Priv.-Doz. Dr. K. Geibel vom In-
stitut für Organische Chemie der Universität Erlangen-
Nürnberg.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
 <u>Allgemeiner Teil</u>	
1 Zinn(II)-sulfinat	5
2 Triorganozinn(IV)-monosulfinate	13
2.1 Darstellung und Eigenschaften	13
2.2 Umlagerungsreaktionen der Triphenylzinn-sulfinat ...	17
2.3 Spektren und Bindungsfragen	19
2.3.1 Trimethylzinn-methansulfinat	25
2.3.2 Triphenylzinn-benzolsulfinat	31
3 Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate)	36
4 Organozinn(IV)-tris(sulfinate)	46
5 Zinn(IV)-tetrakis(sulfinate)	51
6 Das Verhalten von Tetraorganozinnverbindungen gegen- über flüssigem SO ₂	54
6.1 Spaltung der Sn-C-Bindung mit SO ₂	54
6.2 Reaktionen mit wasserfreiem SO ₂	55
6.3 Reaktionen mit wasserhaltigem SO ₂	59
6.4 Diskussion der Ergebnisse	61
6.5 Schwingungs- und Mössbauerspektren der neu darge- stellten Verbindungsklassen	64
7 Vergleich der beschriebenen Strukturtypen und Ablei- tung einer Beziehung zwischen SO ₂ -Bindungswinkel und Frequenzdifferenz der SO ₂ -Valenzschwingungen in Sul- finato-Komplexen	71

Experimenteller Teil

	Allgemeine Vorbemerkungen	86
	1. Arbeitsmethodik	86
	2. Darstellung der Ausgangsmaterialien	87
	3. Bemerkungen zu den Analysen	88
	4. Bemerkungen zu den Messungen	88
1	Zinn(II)-sulfinate	89
1.1	Darstellung von Zinn(II)-benzol- und -p-toluol- sulfinat	89
1.1.1	$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	89
1.1.2	$\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$	90
1.2	Darstellung von Blei(II)-benzol- und -p-toluol- sulfinat	90
1.2.1	$\text{Pb}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	90
1.2.2	$\text{Pb}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$	90
2	Triorganozinn(IV)-monosulfinate	91
2.1	Darstellung aus Triorganozinnchloriden und Natrium- organosulfiniten	91
2.1.1	$(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$	91
2.1.2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	92
2.1.3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	92
2.1.4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$	92
2.1.5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	92
2.2	Darstellung durch SO_2 -Einschiebung in Tetraorgano- zinnverbindungen	93
2.2.1	$(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$	93
2.2.2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	94
2.2.3	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnO}_2\text{S}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$	94
2.2.4	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	95

2.3	Umlagerungsreaktionen der Triphenylzinn-sulfinate	95
2.3.1	Umlagerung von α -(C_6H_5) ₃ SnO ₂ SC ₆ H ₅	96
2.3.2	Umlagerung von (C_6H_5) ₃ Sn(p-O ₂ SC ₆ H ₄ CH ₃)	96
2.3.3	Umlagerungsversuch von (C_6H_5) ₃ SnO ₂ SCH ₃	96
3	Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate)	96
3.1	Darstellung durch Umsetzung von Diorganozinndi- chloriden mit Natrium-organosulfinate	96
3.1.1	(CH ₃) ₂ Sn(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	97
3.1.2	(CH ₃) ₂ Sn(p-O ₂ SC ₆ H ₄ CH ₃) ₂	97
3.1.3	(CH ₃) ₂ Sn(O ₂ SCH ₃) ₂	97
3.1.4	(C ₆ H ₅) ₂ Sn(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	98
3.1.5	(C ₆ H ₅) ₂ Sn(p-O ₂ SC ₆ H ₄ CH ₃) ₂	98
3.1.6	(C ₆ H ₅) ₂ Sn(O ₂ SCH ₃) ₂	99
3.1.7	(C ₆ H ₅) ₂ Pb(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	99
3.2	Darstellung durch SO ₂ -Einschiebung in Tetraorgano- zinnverbindungen	99
3.2.1	(C ₂ H ₅) ₂ Sn(O ₂ SC ₂ H ₅) ₂	99
3.2.2	(n-C ₃ H ₇) ₂ Sn[O ₂ S(n-C ₃ H ₇)] ₂	100
3.2.3	(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn[O ₂ S(n-C ₄ H ₉)] ₂	100
3.2.4	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Sn(O ₂ SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂	101
3.2.5	(C ₆ H ₅) ₂ Sn(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	101
3.2.6	(C ₆ H ₅) ₂ Pb(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	102
3.3	Darstellung durch SO ₂ -Einschiebung in Triphenyl- zinn- und -blei-monosulfinat	102
3.3.1	(C ₆ H ₅) ₂ Sn(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	102
3.3.2	(C ₆ H ₅) ₂ Pb(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	103
3.4	Disproportionierung von Triphenylzinn- und -blei- chlorid in flüssigem SO ₂	103
3.4.1	Umsetzung von (C_6H_5) ₃ SnCl mit SO ₂	103

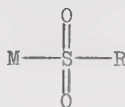
3.4.2	Umsetzung von $(C_6H_5)_3PbCl$ mit SO_2	104
4	Organozinn(IV)-tris(sulfinate).....	104
4.1	$C_6H_5Sn(O_2SC_6H_5)_3$	105
4.2	$C_6H_5Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_3$	105
4.3	Umsetzung von $C_6H_5SnCl_3$ mit NaO_2SCH_3	105
5	Zinn(IV)-tetrakis(sulfinate)	106
5.1	$Sn(O_2SC_6H_5)_4$	106
5.2	$Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_4$	106
5.3	Umsetzung von $SnCl_4$ mit NaO_2SCH_3	107
6	Das Verhalten von Tetraorganozinnverbindungen gegenüber flüssigem SO_2	107
6.1	Reaktionen mit wasserfreiem SO_2	107
6.1.1	Reaktionen bei -20°	108
6.1.2	Reaktionen bei Zimmertemperatur	108
6.1.3	Reaktionen bei $60 - 70^\circ$	108
6.1.3.1	Umsetzung von $(CH_3)_4Sn$ mit SO_2	108
6.1.3.2	Umsetzung von $(C_2H_5)_4Sn$ mit SO_2	109
6.1.3.3	Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ mit SO_2	109
6.1.3.4	Umsetzung von $(C_6H_5CH_2)_4Sn$ mit SO_2	110
6.1.3.5	Umsetzung von $(C_6H_5)_4Sn$ mit SO_2	110
6.1.4	Reaktionen bei 90°	110
6.1.4.1	Umsetzung von $(C_2H_5)_4Sn$ mit SO_2	110
6.1.4.2	Umsetzung von $(n-C_3H_7)_4Sn$ mit SO_2	110
6.1.4.3	Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ und $(C_6H_5)_4Sn$ mit SO_2 ...	111
6.2	Reaktionen mit wasserhaltigem SO_2	111
6.2.1	Reaktionen bei 60°	111
6.2.1.1	Umsetzung von $(CH_3)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	111
6.2.1.2	Umsetzung von $(C_2H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	111

6.2.1.3	Umsetzung von $(n-C_3H_7)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	112
6.2.1.4	Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	113
6.2.1.5	Umsetzung von $(C_6H_5CH_2)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	113
6.2.1.6	Umsetzung von $(C_6H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	114
6.2.2	Reaktionen bei $80 - 90^\circ$	114
6.2.2.1	Umsetzung von $(C_2H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	114
6.2.2.2	Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	114
6.2.2.3	Umsetzung von $(C_6H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$	115
	<u>Zusammenfassung</u>	116

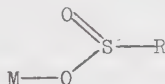
EINLEITUNG

Organosulfinato-Komplexe haben in den letzten Jahren wegen der Vielfalt ihrer Struktur- und Isomeriemöglichkeiten zunehmend Beachtung gefunden. Der RSO_2^- -Ligand (R = organischer Rest) vermag sich infolge seiner Ambivalenz auf vier verschiedene Arten an ein Zentralion M zu koordinieren¹⁾:

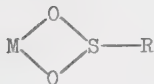
- a) Sulfinato-S-Komplex, das Zentralion ist direkt an den Schwefel gebunden:



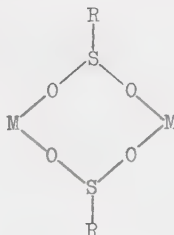
- b) Sulfinato-O-Komplex, die RSO_2^- -Gruppe ist über ein O-Atom mit dem Koordinationszentrum verknüpft:



- c) Sulfinato-O,O'-Komplex, der RSO_2^- -Ligand ist über beide O-Atome an das Zentralion koordiniert:



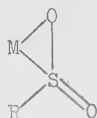
intramolekular



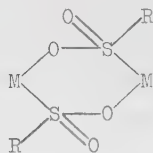
intermolekular

1) G.Vitzthum und E.Lindner, Angew. Chem., im Erscheinen.

d) Sulfinato-O,S-Komplex, die Koordination erfolgt über O- und S-Atom:



intramolekular



intermolekular

In den meisten Fällen läßt sich die Art des vorliegenden Komplexes der Lage und Differenz der asymmetrischen und symmetrischen S-O-Valenzfrequenz entnehmen.

Während über die Chemie der Übergangsmetall-Sulfinate schon zahlreiche Arbeiten erschienen sind (eine Zusammenstellung findet sich in ¹⁾), ist über Sulfinato-Komplexe der Hauptgruppenmetalle noch relativ wenig bekannt. Obwohl die ersten derartigen Verbindungen bereits vor 90 Jahren beschrieben worden sind²⁾, begann eine systematische Erforschung erst um 1950. Untersuchungen über Sulfinate des Aluminiums führten Baker und Sisler³⁾, Ziegler und Mitarbeiter⁴⁾, sowie Reinheckel und Jahnke⁵⁾ durch, während die analogen Komplexe des Galliums, Indiums und Thalliums von Gilman und Abbot⁶⁾,

1) E. Frankland und A. Lawrance, J. chem. Soc. [London] 1879, 130; 1879, 244.

2) E. B. Baker und H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 75, 5193 (1953).

3) K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer und W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. 629, 251 (1960).

4) H. Reinheckel und D. Jahnke, Angew. Chem. 78, 947 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 903 (1966); Chem. Ber. 99, 1718 (1966).

5) H. Gilman und R. K. Abbot, Jr., J. Amer. chem. Soc. 71, 659 (1949).

Coates und Mukherjee⁷⁾, Weidlein⁸⁾ und Lee⁹⁾ dargestellt wurden. In der IV. Hauptgruppe waren zu Beginn dieser Arbeit einige Publikationen über Sulfinat des Siliciums¹⁰⁾, Zinns^{2,11-15)} und Bleis^{2,16-18)} bekannt, die sich vorwiegend mit speziellen Aspekten befassen. SO₂-Einschiebungsreaktionen in die Sn-O- und Sn-N-Bindung wurden von Davies und Mitarbeitern¹⁹⁾ bzw. George, Jones und Lappert²⁰⁾ untersucht; die Spaltung der Sn-Sn-Bindung mit SO₂

-
- 7) G.E.Coates und R.N.Mukherjee, J. chem. Soc. [London] 1964, 1295.
8) J.Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 366, 22 (1969); Angew. Chem. 81, 947 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 927 (1969).
9) A.G.Lee, Chem. Comm. 1968, 1614; Nachr. Chem. Tech. 17, 42 (1969); J. chem. Soc. [London] (A) 1970, 467.
10) D.Wittenberg, T.C.Wu und H.Gilman, J. org. Chem. 23, 1898 (1958).
11) M.Pang und E.J.Becker, J. org. Chem. 29, 1948 (1964).
12) L.Sechser, Dissertation, Universität Würzburg 1967.
13) W.P.Neumann, H.Lind und G.Alester, Chem. Ber. 101, 2845 (1968).
14) R.C.Edmondson und M.J.Newlands, Chem. Comm. 1968, 1219;
R.F.Bryan und A.R.Manning, Chem. Comm. 1968, 1220.
15) W.Kitching, C.W.Fong und A.J.Smith, J. Amer. chem. Soc. 91, 767 (1969).
16) R.Gelius, Z. anorg. allg. Chem. 349, 22 (1967).
17) F.Huber und F.-J.Padberg, Z. anorg. allg. Chem. 351, 1 (1967).
18) U.Stahlberg, R.Gelius und R.Müller, Z. anorg. allg. Chem. 355, 230 (1967).
19) A.J.Bloodworth, A.G.Davies und S.C.Vasishtha, J. chem. Soc. [London] (C) 1967, 1309; A.G.Davies und J.D.Kennedy, J. chem. Soc. [London] (C) 1968, 2630.
20) T.A.George, K.Jones und M.F.Lappert, J. chem. Soc. [London] 1965, 2157.

gelang Carey und Clark²¹⁾. Sulfinato-Derivate von Elementen der V. Hauptgruppe sind dagegen noch nicht beschrieben (vgl. hierzu 22,23)).

Zu einer systematischen Behandlung von Sulfinato-Komplexen der Hauptgruppenmetalle eignet sich das Zinn infolge der leichten Zugänglichkeit und Stabilität seiner Tetraorganoverbindungen und Organohalogenide und ihrer im Vergleich zu Silicium und Germanium erhöhten Reaktivität gegenüber SO_2 bzw. Natrium-organosulfinaten besonders gut. Da bisher auch nur wenige und widersprüchliche IR- und Strukturdaten publiziert worden sind, erschien eine ausführliche präparative und spektroskopische Untersuchung dieses Gebietes als lohnend und reizvoll. Gewisse Parallelen bestehen zu den bereits gut erforschten Carboxylato-Komplexen des Zinns, auf die an der jeweiligen Stelle eingegangen wird. Die im Verlauf dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichungen von Fong und Kitching über Sulfinato-Komplexe des Bleis²⁴⁾ und Zinns²⁵⁾ berühren das Thema nur am Rande, da ihr Schwergewicht in der Aufklärung von Umlagerungen und Reaktionsmechanismen liegt.

21) N.A.D.Carey und H.C.Clark, Canad. J. Chem. 46, 643 (1968).

22) B.C.Smith und G.H.Smith, J. chem. Soc. [London] 1965, 5516.

23) E.Fluck und H.Binder, Angew. Chem. 77, 381 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 359 (1965); Z. anorg. allg. Chem. 354, 139 (1967).

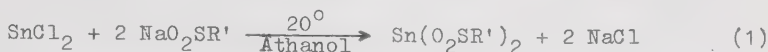
24) J.W.Fong und W.Kitching, J. Organometal. Chem. 21, 365 (1970).

25) J.W.Fong und W.Kitching, J. Organometal. Chem. 22, 95 (1970); 22, 107 (1970).

ALLGEMEINER TEIL

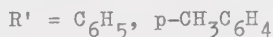
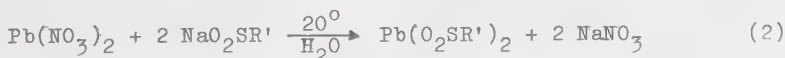
1 Zinn(II)-sulfinate²⁶⁾

Löst man stöchiometrische Mengen $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf Natrium-benzol- und -p-toluolsulfinat bei Zimmertemperatur in Alkohol gemäß



einwirken, so entstehen die farblosen, wasserfreien, luftbeständigen Bis(organosulfinate) $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$. Beide Verbindungen besitzen relativ niedrige Schmelzpunkte [$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$: 168-169°; $\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$: 161-162°; unter Zers.]. Ihre Unlöslichkeit in allen organischen Solvenzien und Wasser spricht aber für eine polymere Anordnung (vgl. S. 8). Dem Verbindungstyp nach sind sie den von Donaldson und Mitarbeitern²⁷⁾ dargestellten Zinn(II)-carboxylaten an die Seite zu stellen.

In gleicher Weise reagieren auch Blei(II)-salze mit Organosulfonaten zu den entsprechenden Sulfonato-Komplexen des Bleis, jedoch kann hier wegen der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit der $\text{Pb}(\text{II})$ -Verbindungen in wäßriger Lösung gearbeitet werden:



26) E.Lindner, U.Kunze, G.Vitzthum, G.Ritter und A.Haag, J. Organometal. Chem. 24, 131 (1970).

27) J.D.Donaldson und J.F.Knifton, J. chem. Soc. [London] 1964, 4801; J.D.Donaldson, W.Moser und W.B.Simpson, J. chem. Soc. [London] 1964, 5942.

Das entsprechende Methansulfinat, $\text{Pb}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$, ist bereits bekannt^{16,18)}.

Die farblosen, beständigen Verbindungen zersetzen sich im Gegensatz zu den oben beschriebenen $\text{Sn}(\text{II})$ -Derivaten erst oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Wie diese zeigen sie weder in organischen Solvenzien noch in Wasser, sondern nur in Mineralsäuren Löslichkeit.

In den IR- und Ramanspektren von Zinn(II)-benzol- und -p-toluolsulfinat treten neben den charakteristischen Schwingungen der aromatischen Reste im Bereich von $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ vier starke Absorptionen auf, die den SO_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen sind (vgl. Abb. 1^a und Tab. 1).

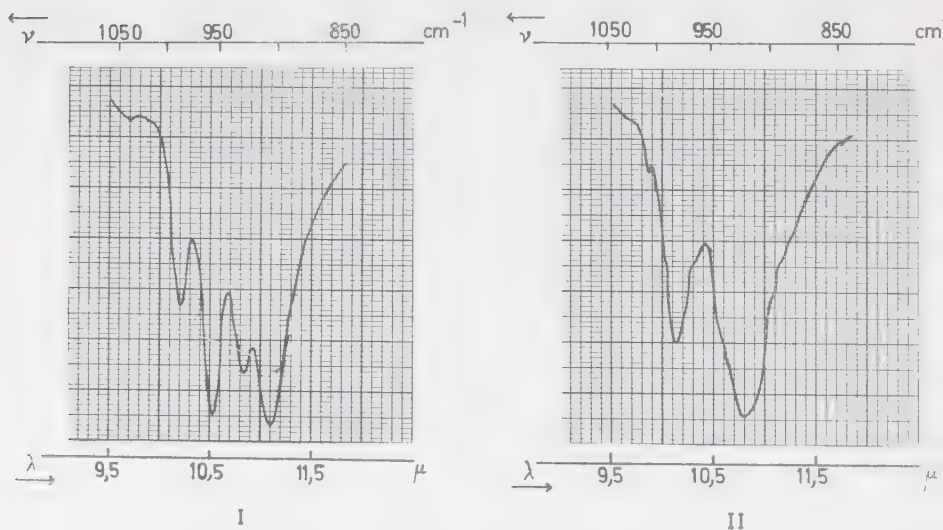


Abb. 1. Ausschnitt aus den IR-Spektren von
 $\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (I) und
 $\text{Pb}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (II)
im Bereich von $850 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ (fest KBr).

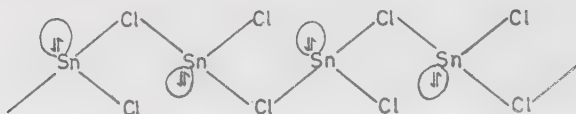
Tab. 1. Charakteristische IR- und Ramanfrequenzen (in cm^{-1}) der Bis(organosulfinate) des Zinns, $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_2$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$		$\text{Sn}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$	Zuordnung
IR	Raman	IR	
<u>KBr</u>	<u>Festk.</u>	<u>KBr</u>	
1090 s	1094 m-st	1088 st	} X-Sens. (q)
1068 ss	-	-	
993 st	-	985 st	} $\nu(\text{SO}_2)$
958 st	961 sch	959 sst	
917 sch	910 m-s	931 sst	
897 sst	897 m	912 sst	
697 m	706 m-st	707 m-st	} X-Sens. (r) + $\phi(\text{C-C})$
686 st	693 s	-	
<u>Nujol</u>		<u>Nujol</u>	
595 sst	599 ss	562 sst	} $\delta(\text{SO}_2)$
585 sst	590 ss	-	
-	-	505 ss	$\rho(\text{SO}_2)$
465 m-st	475 s	460 st	X-Sens. (y)

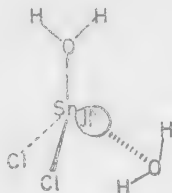
Die Anzahl der auftretenden SO_2 -Absorptionen läßt den Schluß zu, daß die beiden Sulfinato-Liganden nicht äquivalent in Erscheinung treten. Offenbar sind die Zinnatome intermolekular über je einen RSO_2^- -Rest verknüpft (Sulfinato-0,0'), während der zweite Ligand nur über ein O-Atom an das Metall gebunden ist (Sulfinato-0). Bereits vor längerer Zeit wurde dieser Strukturtyp für wasserfreies SnCl_2 nachgewiesen²⁸⁾, in dem ein Chloratom als Brückenligand fun-

28) F.A.Cotton und G.Wilkinson, Anorganische Chemie, 1. deutsche Aufl., S. 431, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1967.

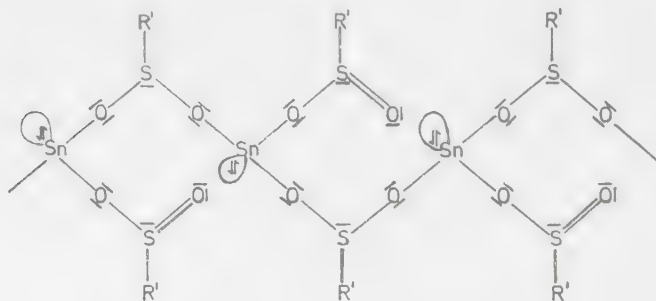
giert, das andere dagegen endständig gebunden ist:



Im (monomeren) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist eine Koordinationsstelle von H_2O besetzt, während das andere Wassermolekül im Kristallgitter gebunden wird:



Berücksichtigt man noch das freie Elektronenpaar, dessen ausgeprägter sterischer Einfluß bekannt ist, so kommt dem Zinn eine pseudo-tetraedrische (ψ -tetraedrische) Umgebung²⁸⁾ zu. Daraus ergibt sich für die Zinn(II)-sulfinate, $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_2$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), folgender Strukturvorschlag:



Das gleiche Verknüpfungsprinzip diskutieren Donaldson und Mitarbeiter^{29,30)} für Zinn(II)-carboxylate. Die Autoren finden für Zinn(II)-acetat im Vergleich zu den Alkaliacetaten eine beträchtliche Verschiebung der asymmetrischen und symmetrischen CO_2 -Valenzschwingung nach niedrigeren Frequenzen, die sie als Maß für die Verzerrung der Molekülsymmetrie infolge des freien Elektronenpaares am Zinn betrachten.

Entgegen früheren Ansichten^{26,31)} ist die Festlegung der C-S-Valenzschwingung auf eine bestimmte Frequenz nicht möglich, da starke Kopplungen zwischen der $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S})$ und den inneren Ringschwingungen auftreten. Nach Whiffen³²⁾ existieren in einem monosubstituierten Aromaten sechs sog. "X-sensitive" Schwingungen, an denen der Substituent X beteiligt ist und die stark von dessen Masse abhängig sind. Soweit eine eindeutige Zuordnung möglich ist, wird diese in Tab. 1 (S. 7) angegeben. Die Buchstaben in Klammern stammen aus der Totalzuordnung monosubstituierter Aromaten in obiger Arbeit³²⁾; die restlichen X-sensitiven Schwingungen t, u und x liegen unterhalb 450 cm^{-1} . Wegen der eingangs erwähnten Massenabhängigkeit dürfte den Absorptionen q und r am meisten C-S-Charakter zukommen.

Charakteristisch sind weiterhin die zwischen 500 und 600 cm^{-1} auftretenden, z.T. sehr intensiven, SO_2 -Deformationsschwingungen. Die Lage der $\delta(\text{SO}_2)$ und $\rho(\text{SO}_2)$ wird von Art und Ladung des Zentralatoms nicht wesentlich beeinflusst. Diese Tatsache wurde schon

29) J.D.Donaldson, J.F.Knifton und S.D.Ross, Spectrochim. Acta [London] 20, 847 (1964); 21, 275 (1965).

30) J.D.Donaldson und A.Jelen, J. chem. Soc. [London] (A) 1968, 1448.

31) B.J.Lindberg, Acta chem. Scand. 21, 2215 (1967).

32) D.H.Whiffen, J. chem. Soc. [London] 1956, 1350.

früher bei der Untersuchung von S-Sulfinato-Komplexen des Mangans, Eisens und Kobalts festgestellt³³⁾.

Wertvolle Hinweise auf die Struktur von Zinnverbindungen liefert die Mössbauer-Spektroskopie. Sie beruht auf der Resonanzabsorption von γ -Quanten, welche vom ersten angeregten Zustand geeigneter Kerne, der sog. "Quelle", emittiert werden. Die für die Chemie wichtigsten Parameter des Mössbauer-Effekts sind Quadrupol-Aufspaltung ΔE , Isomerieverschiebung δ und in vielen Fällen deren Verhältnis $q = \Delta E/\delta$ (vgl. Kap. 2)³⁴⁾. δ ist durch die Differenz der s-Elektronendichte am Kernort von Quelle und Absorber bestimmt und hängt daher von der benützten Quelle ab. Im folgenden wird für alle Absorber die Isomerieverschiebung gegen SnO_2 angegeben. δ verändert sich hauptsächlich mit dem wechselnden ionischen Anteil einer Bindung, wobei kleine δ -Werte von stark polaren, große dagegen von kovalenten Bindungen verursacht werden³⁵⁾. ΔE ist auf die Wechselwirkung zwischen Kern-Quadrupolmoment und elektrischem Feldgradient-Tensor, also auf die Gesamtsymmetrie der Ladungsverteilung um das Zinnatom zurückzuführen, und wird deshalb vor allem von der sterischen Anordnung der Liganden um das Zinn beeinflusst. Diese Beziehungen haben natürlich empirischen Charakter und lassen sich nur auf Verbindungen gleichen Typs mit einiger Sicherheit anwenden. Bei Zimmertemperatur tritt ein meßbarer Resonanzeffekt allein in Festkörpern mit hoher Gitterenergie auf. Deshalb muß im allgemeinen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77° K)

33) E.Lindner und H.Weber, Z. Naturforschg. 22b, 1243 (1967).

34) R.H.Herber, H.A.Stöckler und W.T.Reichle, J. chem. Phys. 42, 2447 (1965).

35) M.Cordey-Hayes, J. inorg. nucl. Chem. 26, 915 (1964).

gearbeitet werden; alle folgenden Angaben beziehen sich auf diese Temperatur, sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt.

Das Mössbauer-Spektrum von Zinn(II)-benzolsulfinat ($\Delta E = 1,13$ mm/s; $\delta = 3,65$ mm/s gegen SnO_2 ; $g = 0,31$) stimmt tatsächlich erstaunlich gut mit dem des $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ überein (vgl. Abb. 2 und ³⁶).

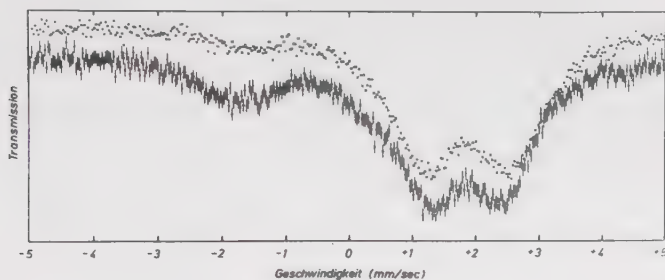


Abb. 2. Mössbauer-Spektrum von $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, aufgenommen bei 77°K mit einer Quelle von ^{119}Sn in Mg_2Sn bei 295°K . Zum Vergleich ist das unter denselben Bedingungen gemessene Spektrum von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingezeichnet (x). Die breite Absorptionslinie bei $-1,6$ mm/s dürfte auf geringfügige Verunreinigung durch SnO_2 zurückzuführen sein.

Die entsprechenden Werte für Zinn(II)-carboxylate³⁰⁾ liegen in der gleichen Größenordnung [$\text{Sn}(\text{O}_2\text{CH})_2$: $\Delta E = 1,56$ mm/s, $\delta = 3,25$ mm/s gegen SnO_2 , $g = 0,48$; $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$: $\Delta E = 1,77$ mm/s, $\delta = 3,41$ mm/s gegen SnO_2 , $g = 0,52$]. In wasserfreiem SnCl_2 beträgt die Quadru-

³⁶) J.J.Zuckerman, J. inorg. nucl. Chem. 29, 2191 (1967).

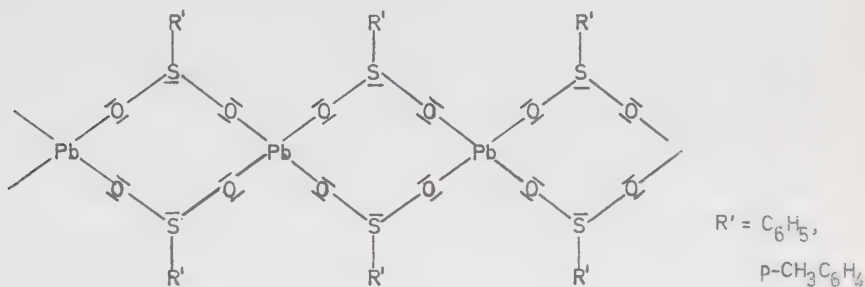
polaufspaltung Null³⁶⁾; das freie Elektronenpaar am Zinn beein-
trächtigt also die T_d -Symmetrie der Ladungsverteilung nicht. Der
endliche Wert von ΔE in den Zinn(II)-carboxylaten und -sulfaten
ist offenbar auf den sterischen Einfluß der komplizierter struktu-
rierten sauerstoffhaltigen Liganden zurückzuführen.

Tab. 2. Charakteristische IR- und Ramanfrequenzen (in cm^{-1}) von
Blei(II)-organosulfaten, $\text{Pb}(\text{O}_2\text{SR}')_2$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{Pb}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$		$\text{Pb}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$	Zuordnung
IR	Raman	IR	
<u>KBr</u>	<u>Festk.</u>	<u>KBr</u>	
1093,5 s	1096 m-st	1087 s	} X-Sens. (q)
1071 ss	1075 ss	-	
991 sst	-	990 st	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
932,5 sst	931 sst	930 sst	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
703 sch	709 st	710 sch	} X-Sens. (r) + $\phi(\text{C-C})$
697,5 sch	705 sch	705 s	
686 st	700 sch	-	
<u>Nujol</u>		<u>Nujol</u>	
592 sst	590 ss	582 st	} $\delta(\text{SO}_2)$
567 st	-	573 st	
511 s	-	517 m	} $\rho(\text{SO}_2)$
504 s	-	513 sch	
491 m	491 r	491 ss	} X-Sens. (y)
464 m-st	464 m	474 "	
-	-	452 m-st	

Die IR-Spektren der Blei(II)-arylsulfate (vgl. Tab. 2) unter-
scheiden sich wesentlich von denen der entsprechenden Zinnverbin-

dungen und des Blei(II)-methansulfinats¹⁸⁾. Es treten nämlich jeweils nur zwei intensive Banden im SO_2 -Valenzschwingungsbereich auf. Damit kommt eine SnCl_2 -analoge Struktur nicht in Frage, zumal der sterische Effekt der 6s-Elektronen des Bleis wesentlich geringer ist²⁹⁾. Die kleine Frequenzdifferenz der $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ von etwa 60 cm^{-1} weist darauf hin, daß beide RSO_2^- -Liganden über Sauerstoff an das Blei gebunden sind¹⁾. Möglicherweise liegt folgende einfache tetraedrische Struktur vor:



Blei(II)-methansulfinat¹⁸⁾ dürfte wegen der relativ kurzwelligen Lage der SO_2 -Valenzabsorptionen starke ionische Bindungsanteile enthalten.

2 Triorganozinn(IV)-monosulfinate^{26,37)}

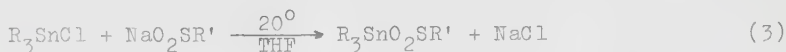
2.1 Darstellung und Eigenschaften

Triorganozinn(IV)-sulfinate lassen sich ganz allgemein durch Umsetzung von Triorganozinnhalogeniden mit Natrium-organosulfina-

37) E.Lindner, U.Kunze, G.Ritter und A.Haag, J. Organometal. Chem.
24, 119 (1970).

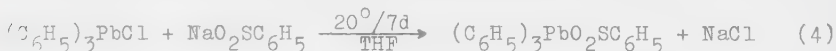
ten^{25,26)} oder durch SO₂-Einschiebung in Tetraorganozinnverbindungen darstellen^{12,15,25,37,38)}.

Die Reaktion von Natriumsulfonaten mit Trimethyl- und Triphenylzinnchlorid in THF verläuft bei Zimmertemperatur glatt innerhalb eines Tages:



Nicht vollständig umgesetzte Ausgangsprodukte und NaCl werden durch Waschen mit THF und Wasser entfernt.

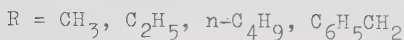
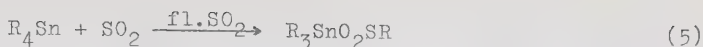
Erstaunlich ist, daß sich diese Reaktion nicht ohne weiteres auf die entsprechenden Triorganobleichloride übertragen läßt. So setzt sich Triphenylbleichlorid unter den obigen Bedingungen nur mit Natrium-benzolsulfonat bei langen Reaktionszeiten (1 Woche) in guter Ausbeute zu Triphenylblei-benzolsulfonat um:



In siedendem Lösungsmittel (THF), sowie mit Natrium-p-toluol- und -methansulfonat, tritt dagegen keine Reaktion ein. Alkylbleisulfonate sind ebenfalls nicht auf diesem Wege zugänglich¹⁶⁾ (vgl. aber²⁴⁾). Offenbar liegt ein Gleichgewicht vor, das nur im Falle des Zinns weitgehend nach rechts verschoben ist.

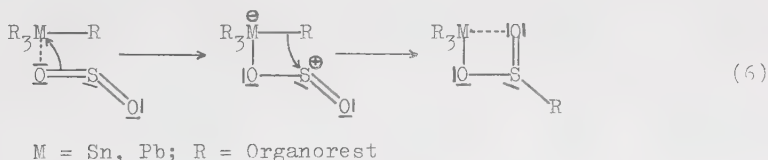
Die SO₂-Einschiebung führt in einigen Fällen quantitativ zu den entsprechenden Triorganozinn-sulfonaten, wenn die geeignete Reaktionstemperatur gewählt wird (s. Kap. 6):

38) G.Vitzthum, U.Kunze und E.Lindner, J. Organometal. Chem. 21, P38 (1970).

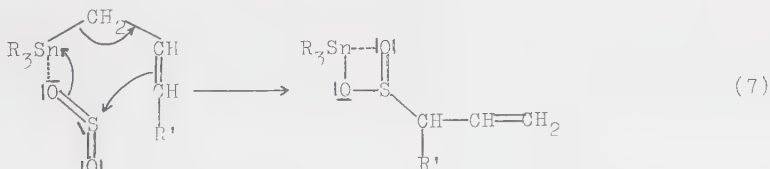


Infolge der gegenüber den Tetraorganoplumbanen verminderten Reaktivität sind gute Ausbeuten nur beim Arbeiten ohne Lösungsmittel zu erzielen¹²⁾. Die Umsetzungen werden zweckmäßig im Einschlußrohr durchgeführt (vgl. Kap. 6). Beim Blei ist die Monosulfinat-Stufe nur in wenigen Fällen zu erhalten^{16,17,24)}, meist entstehen sofort die Bis- oder Tris(sulfinate).

Der Mechanismus der SO_2 -Einschiebung ist noch nicht vollständig gesichert. Allgemein nimmt man einen nucleophilen Angriff des SO_2 -Moleküls über ein O-Atom an das Metall mit nachfolgender Wanderung eines Organorests an das S-Atom an (S_{pi} -Mechanismus)^{24,25)}:



Diese Hypothese wird durch das Auftreten von Umlagerungsreaktionen bei ungesättigten Resten unterstützt ($S_{pi'}$ -Mechanismus)²⁵⁾, zum Beispiel:



An den Übergangszuständen sind sicher mehrere SO_2 -Moleküle beteiligt, so daß die Reaktionsordnung wahrscheinlich größer als zwei ist²⁴⁾.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Eigenschaften der dargestellten Verbindungen.

Tab. 3. Eigenschaften einiger Triorganozinn-sulfinate (in dieser Tabelle und in den folgenden werden nachstehende Abkürzungen verwendet: Me = CH₃, Ät = C₂H₅, Pr = n-C₃H₇, Bu = n-C₄H₉, Bz = C₆H₅CH₂, Ph = C₆H₅, To = p-CH₃C₆H₄).

Verbindung	Smp. (°C)	Zers.- pkt.	löslich in	Leitfähigkeit (cm ² /Mol·Ω)
Me ₃ SnO ₂ SMe	112-113	>200	H ₂ O, Alkohol, C ₆ H ₆ , Halogen- kohlenwasserst.	H ₂ O, 20°: 79,25 Äthanol, 23°: 14,2 in anderen Lösungs- mitteln keine Leitf.
Ät ₃ SnO ₂ SÄt	≈30	>100	Äther, C ₆ H ₆ , CCl ₄ , Alkohol	Äthanol, 22°: 16,85
Bu ₃ SnO ₂ SBu	Öl	>100	org. Lösungsm.	
Bz ₃ SnO ₂ SBz	181-183	190	schwerlöslich	-
Ph ₃ SnO ₂ SPh	222-223	230	"	-
Ph ₃ SnO ₂ STo	218-219	230	"	-
Ph ₃ SnO ₂ SMe	235-237	235	"	-
Ph ₃ PbO ₂ SPh	-	>200	"	-

Alle Verbindungen sind farblos und im Gegensatz zu früheren Anschauungen¹²⁾ nicht besonders oxydationsempfindlich oder hygroskopisch. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes tritt in sämtlichen Fällen Zersetzung unter SO₂-Abspaltung ein. Die tief schmelzenden Komplexe weisen einen unangenehmen Geruch auf (wahrscheinlich durch Verunreinigungen mit niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels), die übrigen sind geruchlos, reizen aber zum Nie-

sen (besonders Alkylverbindungen).

Trimethylzinn-methansulfinat wurde bereits unabhängig von Sechser¹²⁾ und Kitching, Fong und Smith^{15,25)} dargestellt. Da noch gewisse Lücken in der Aufklärung seiner Struktur klaffen, erschien eine ausführliche Untersuchung notwendig^{37,38)} (s. Kap. 2.3.1). In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen²⁵⁾ erweist sich die Verbindung in verdünnter Lösung als tetramer. Die wäßrige Lösung reagiert sauer (pH 4-5) und zeigt die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten, was auf Dissoziation in (hydratisierte) $[(CH_3)_3Sn]^+$ -Kationen und $[CH_3SO_2]^-$ -Anionen hindeutet.

Da auch die analogen Benzol- und p-Toluolsulfinate schon bekannt sind^{12,15,25)}, wurde auf eine erneute Untersuchung verzichtet.

Triäthylzinn-äthansulfinat entsteht bei der SO_2 -Einschiebung in Tetraäthylzinn, konnte aber von Frankland und Lawrance²⁾ wegen der überlangen Reaktionszeiten nicht isoliert werden, da es sich zum Sulfonat oxydierte. Die wäßrige Lösung reagiert ebenfalls sauer; wegen der geringen Löslichkeit ließ sich keine Leitfähigkeitsmessung durchführen. Im Gegensatz zu $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ ist die Verbindung in $CHCl_3$ monomer.

Triphenylzinn-benzolsulfinat wurde bereits von Pang und Becker¹¹⁾ durch Reaktion von $(C_6H_5)_3SnH$ mit $C_6H_5SO_2Cl$ oder $C_6H_5SO_2H$ dargestellt.

Triphenylblei-benzolsulfinat erhielten Huber und Padberg¹⁷⁾ durch kurzzeitige Einwirkung von SO_2 auf $(C_6H_5)_4Pb$ in benzolischer Lösung mit geringer Ausbeute.

2.2 Umlagerungsreaktionen der Triphenylzinn-sulfinate

Triorganozinn-carboxylate besitzen die charakteristische Eigenschaft, daß sich die normalerweise unlöslich anfallenden Verbindungen in organischen Lösungsmitteln unter Druck in lösliche For-

men umwandeln³⁹⁾. In den unlöslichen Formen liegen hochpolymere Strukturen, in den löslichen dagegen Monomere oder Oligomere vor. Wegen der schon eingangs erwähnten Verwandtschaft der Carboxylate mit den Sulfinaten lag es nahe, den gleichen Versuch mit den ausgesprochen schwerlöslichen Triphenylzinn-sulfinaten vorzunehmen: Eine kleine Menge dieser Verbindungen wurde in Benzol suspendiert und im Einschlußrohr 1-2 Tage auf 100° erhitzt. Das überraschende Ergebnis war, daß sich die drei Triphenylzinn-sulfinate völlig verschieden verhalten. Es zeigte sich nämlich, daß nur das p-Toluolsulfinat in Lösung geht, sich also in eine "lösliche Form" mit niedermolekularen Einheiten umwandelt. Tatsächlich beweist die Molekulargewichtsbestimmung in CHCl_3 das Vorliegen von Monomeren. Die analytische Zusammensetzung und das IR-Spektrum bleiben unverändert, lediglich der Schmelzpunkt sinkt auf 205-207° (polymer: 218-219°) ab. Die Reaktion ist reversibel, da beim Einfrieren des Einschlußrohrs in flüssiger Luft das p-Toluolsulfinat nach dem Auftauen ungelöst bleibt und erst beim erneuten Erhitzen auf 100° wieder in Lösung geht. In siedendem Benzol bei Atmosphärendruck tritt keine Umwandlung ein.

Im Falle des Benzolsulfinats zeigt sich äußerlich und in den analytischen Daten keine Änderung, auch der Schmelzpunkt bleibt nahezu gleich. Dagegen weist das IR-Spektrum im SO_2 -Valenzschwingungsbereich eine völlig neue Strukturierung auf (s. Kap. 2.3.2).

Guinier-Aufnahmen bestätigen, daß eine echte Phasenumwandlung stattgefunden hat. Die neue Modifikation - sie sei im folgenden $\beta\text{-(C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ genannt - besitzt eine höhersymmetrische Kristallstruktur als die ursprüngliche α -Form. Die Art des Kristall-

39) P.B.Simons und W.A.G.Graham, J. Organometal. Chem. 8, 479 (1967).

systems konnte noch nicht ermittelt werden. Der Verlauf der irreversiblen Umwandlung ist auch noch ungeklärt. Fest steht nur, daß dem Lösungsmittel eine entscheidende Bedeutung zukommt, da beim bloßen Erhitzen von $\alpha-(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$ - selbst unter 30 at Druck - keine Phasenänderung eintritt. Eine Differential-Thermoanalyse beider Modifikationen weist ebenfalls keine Umwandlungspunkte auf. Das Triphenylzinn-methansulfinat verhält sich unter diesen Bedingungen völlig indifferent; selbst nach zehntägigem Erhitzen konnte keinerlei Veränderung nachgewiesen werden.

2.3 Spektren und Bindungsfragen

Einen Einblick in Struktur- und Bindungsverhältnisse der Triorganozinn(IV)-sulfinat gestatten die IR- und Ramanspektren. In Tab. 4 (S. 20) sind die wichtigsten Frequenzen dieser Verbindungen zusammengestellt.

Trotz gewisser individueller Unterschiede erkennt man, daß jeweils zwei intensive Banden im Bereich von $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ auftreten, deren Frequenzdifferenz sich zwischen 15 (Benzylsulfinat) und 64 cm^{-1} (Äthansulfinat) bewegt. Diese Absorptionen können eindeutig den SO_2 -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Aus ihrer Lage geht auf Grund der von Vitzthum und Lindner¹⁾ gefundenen ~~Resultate~~ hervor, daß es sich in allen Fällen um Sulfinato-O,O'-Komplexe handelt, der Ligand also zweizähnig fungiert. Ein ionogener Aufbau scheidet infolge der gegenüber dem freien Sulfinat-Anion langwellig verschobenen SO_2 -Valenzschwingungen aus, was durch die fehlende Leitfähigkeit dieser Komplexe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bestätigt wird. Bisher sind alle Versuche gescheitert, freie Triorganozinn-Kationen in festem Zustand zu stabilisieren. Trimethylzinnchlorid bildet selbst mit den starken Lewis-Basen $[BF_4]^-$,

Tab. 4. Einige IR- und Ramanfrequenzen (in cm^{-1}) von Triorgano-
zinn-sulfinate (IR-Spektren: $>700 \text{ cm}^{-1}$ fest KBr; $<700 \text{ cm}^{-1}$
Nujol-Suspension; Ramanspektren: als Festkörper; Abwei-
chungen sind in der Tabelle vermerkt).

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-S})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$
$\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{K}$ Raman.	1003 sst 1007 m 998 m	945 m-st 948 m 944 m	698 s 701 m-s	525 s -	550 st 553 m	- 516 sst
$\text{At}_3\text{SnO}_2\text{SAt}$ Raman (Lsg. CCl_4)	1000 st	936 sst	632 s?	583 s?	531 st	491 s 489 m
$\text{Bu}_3\text{SnO}_2\text{SBu}$ (Film)	980 sst	958 sst	-	-	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$ 615 m 530 m	
$\text{Bz}_3\text{SnO}_2\text{SBz}$	973 sst	958 sst	-	580 s	450 m-st	-
$\alpha\text{-Ph}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$ Raman.	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 979 m 952 st 930 m 983 m 961 m		-	600 m-s 585 m 603 m-s 590 m-s 575 s	280 st 285 m-s	212 st
$\beta\text{-i-Pr}_2\text{SnO}_2\text{SPh}$ Raman	976 st	930 sst	-	598 s 574 m	275 st 261 m 276 m 260 m	211 sst

Tab. 4 (Fortf.).

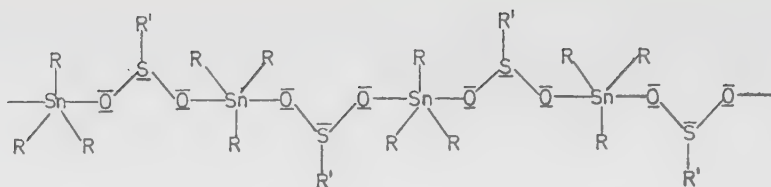
Verbindung	$\nu_{as}(\text{SnO}_2)$	$\nu_s(\text{SnO}_2)$	$\nu(\text{C-S})$	$\delta(\text{SnO}_2)$	$\nu_{as}(\text{SnO}_3)$	$\nu_s(\text{SnO}_3)$
$\text{Ph}_3\text{SnO}_2\text{cmo}$	$\nu_{as} + \nu_s(\text{SnO}_2)$ 963 st 951 sch 932 sch		-	587 m-st	282 sst	
$\text{Ph}_3\text{SnO}_2\text{SMe}$	961 sst	928 sst	-	538 st	281 sst 274 sst	244 m-st?
$\text{Ph}_3\text{PbO}_2\text{SPh}$ Raman	982 st	942 sst	-	571 st	$\nu_{as}(\text{PbO}_3)$ 236 m-st 238 s-m 216 st ?	$\nu_s(\text{PbO}_3)$ 200 ...

$[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ nur Donor-Akzeptor-Komplexe, wie aus den IR-Spektren eindeutig hervorgeht, die eine Erniedrigung der T_d - bzw. O_h -Symmetrie des Anions zeigen⁴⁰⁾. Ein Trimethylzinn-Kation in hydratisierter Form wurde erstmals von Wada und Okawara⁴¹⁾ als $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ isoliert.

Dem Zinnatom kommt somit wie in den unlöslichen Formen der Triorganozinn-carboxylate³⁹⁾ stets die Koordinationszahl fünf zu, was in einigen Fällen durch Mössbauer-Spektren nachgewiesen werden konnte (s. 2.3.1 und 2.3.2). In den meisten Sulfinaten liegt der Grund ihres relativ hohen Schmelzpunkts und der Schwerlöslichkeit wahrscheinlich eine intermolekulare, polymere Anordnung vor:

40) H.C.Clark und R.J.O'Brien, Inorg. Chem. 2, 1020 (1963).

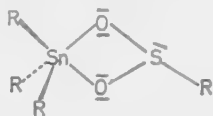
41) M.Wada und R.Okawara, J. Organometal. Chem. 4, 487 (1965).



$R = R' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2;$

$R = \text{C}_6\text{H}_5; R' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3$

$(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ nimmt eine gewisse Sonderstellung ein, da zumindest in verdünnter Lösung Tetramere existieren. In $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ und wahrscheinlich auch in $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnO}_2\text{S}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$ treten auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung in CHCl_3 monomere Formen auf:



$R = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$

Die komplexe Struktur des IR-Spektrums einiger aromatischer Sulfinate dürfte auf Kristalleffekte zurückzuführen sein; die geringe Frequenzdifferenz im n-Butan- und Benzylsulfinat auf Spannungen infolge der großen Reste.

Die Frage, ob die R_3Sn -Gruppierung planar oder trigonal-pyramidal vorliegt, ließ sich bisher nicht völlig befriedigend beantworten^{15,18,25,26,37,38}). Bei einer planaren Anordnung wäre die symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung im IR-Spektrum inaktiv, was für $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ ^{15,37}), $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ ¹⁸) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ tatsächlich zutrifft. Ein weiteres Indiz hierfür ist die Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$. An Hand von Komplexierungsreaktionen der Methylzinnha-

logenide zeigten Matwiyoff und Drago⁴²⁾, daß sich die asymmetrische SnC_3 -Valenzschwingung beim Übergang der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe von trigonal-pyramidalen zu planarer Konfiguration von etwa $540 - 545 \text{ cm}^{-1}$ auf $550 - 560 \text{ cm}^{-1}$ verschiebt. In den Triphenylzinn-sulfonaten ist die Frage nicht mehr eindeutig zu beantworten, da die Sn-C -Valenzabsorptionen infolge Gittereffekten häufig aufgespalten sind und die $\nu_{\text{S}}(\text{SnC}_3)$ bereits in einem Gebiet liegt, in dem der Energiedurchlaß des verwendeten Gerätes zu gering wird, so daß häufig Banden nur vorgetäuscht werden. In Triäthylzinn-äthansulfonat und Tri-n-butylzinn-n-butansulfonat ist eine ebene Anordnung nicht mit der monomeren Struktur zu vereinbaren.

Die Lage der SnC_3 -Valenzabsorptionen entspricht im übrigen größenordnungsmäßig derjenigen der entsprechenden, bereits ausführlich untersuchten, Triorganozinn(IV)-halogenide⁴³⁻⁵⁰⁾. Eine zusammenfassende Arbeit über IR-Spektren von Organozinn- und -bleiverbin-

42) N.A.Matwiyoff und R.S.Drago, Inorg. Chem. 3, 337 (1964).

43) H.Kriegsmann und S.Pischtschan, Z. anorg. allg. Chem. 308, 212 (1961).

44) D.H.Lohmann, J. Organometal. Chem. 4, 382 (1965).

45) P.Taimsalu und J.L.Wood, Spectrochim. Acta [London] 20, 1043 (1964).

46) H.Geissler und H.Kriegsmann, J. Organometal. Chem. 11, 85 (1968).

47) C.J.Cattanach und E.F.Mooney, Spectrochim. Acta [London] 24A, 407 (1968).

48) H.Kriegsmann und H.Geissler, Z. anorg. allg. Chem. 323, 170 (1963).

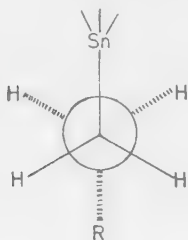
49) R.C.Poller, J. inorg. nucl. Chem. 24, 593 (1962); Spectrochim. Acta [London] 22, 935 (1966).

50) A.L.Smith, Spectrochim. Acta [London] 24A, 695 (1968).

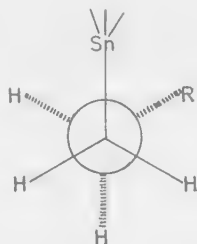
dungen stammt von Tanaka⁵¹⁾.

Bei den aromatischen Verbindungen ist infolge der großen Masse des Zinns im Gegensatz zur C-S-Valenzschwingung (vgl. S. 9) eine Kopplung zwischen den $\nu(\text{Sn-C})$ und den Ringschwingungen zu vernachlässigen, so daß eine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann.

Eine Besonderheit weist das n-Butansulfonat auf: Durch eingehende Untersuchungen konnten Geissler und Kriegsmann⁴⁶⁾ nachweisen, daß in n-Butylzinnverbindungen Rotationsisomere auftreten. Die Frequenzdifferenz zwischen $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$ ist dabei so gering, daß im allgemeinen jeweils nur eine Absorption zu beobachten ist. Die hier gemessenen Frequenzen von 616 und 530 cm^{-1} entsprechen also den SnC_3 -Valenzschwingungen der beiden rotationsisomeren Formen (wahrscheinlich 616 cm^{-1} : trans-, 530 cm^{-1} : gauche-Form). Die gleiche Erscheinung tritt auch bei n-Propylzinnverbindungen auf⁴⁵⁾, wie die folgenden Newman-Projektionen zeigen:



trans-Form



gauche-Form

n-Propylverbindungen: $\text{R} = \text{CH}_3$

n-Butylverbindungen: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

Die C-S-Valenzschwingung läßt sich nur in $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ eindeutig festlegen; bei den übrigen Verbindungen ist sie entweder zu inten-

51) T. Tanaka, Organometal. Chem. Rev. (A) 5, 1 (1970).

sitätsschwach oder mit anderen Schwingungen gekoppelt (vgl. S. 9). Die Zuordnung der symmetrischen SO_2 -Deformationsschwingung bereitet nur bei den höheren aliphatischen Sulfinato-Komplexen Schwierigkeiten; im Falle des α - und β -(C_6H_5) $_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ treten im $\delta(\text{SO}_2)$ -Bereich mehrere Banden auf. Im allgemeinen erscheint $\delta(\text{SO}_2)$ in aromatischen Sulfinaten zwischen 570 und 600 cm^{-1} , in Methansulfinaten dagegen zwischen 520 und 540 cm^{-1} .

Die vorstehenden Überlegungen lassen sich sinngemäß auch auf das (C_6H_5) $_3\text{PbO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ anwenden. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Arbeit von Clark, Davies und Puddephatt⁵²⁾ über Arylbleiderivate. Als Prototypen dieser Verbindungsklasse wurden (CH_3) $_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ und (C_6H_5) $_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ noch eingehender untersucht und eine vollständige Zuordnung ihrer Schwingungsspektren durchgeführt.

2.3.1 Trimethylzinn-methansulfinat

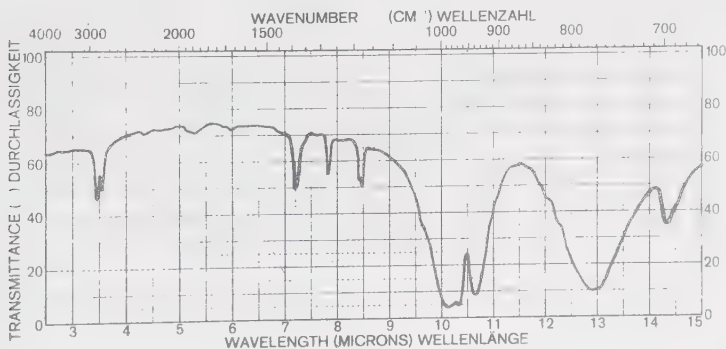


Abb. 3. IR-Spektrum von (CH_3) $_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ ($670 - 4000\text{ cm}^{-1}$, fest KBr).

52) R.J.H.Clark, A.G.Davies und R.J.Puddephatt, Inorg. Chem. 8, 457 (1969).

Tab. 5. IR- und Ramanspektrum des Trimethylzinn-methansulfinats
(in cm^{-1}).

IR		Raman		Zuordnung
fest KBr	Lsg. CH_2Cl_2	Festk.	Lsg. CH_2Cl_2	
3005 s	-	3001 s	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925 s	-	2914 sst	2920 sst	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1414 s	-	1420 s	1426 sst ?	} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{Sn} +$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1405 s	-	1407 s	-	
1293 s, b	-	-	1287 s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1198 s	1196 s	1206 sst	1206 sst	} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{Sn}$
1192 s	-	1195 st	-	
-	-	1007 m	-	} $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, $\rho(\text{CH}_3)/\text{S}$
993 sst	995 sst	998 m	994 m	
972 st	972 sst	972 st	975 st	} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
945 m-st	936 st	948 m	939 m	
-	-	944 m	-	$\rho(\text{CH}_3)/\text{Sn}$
777 st, b	-	-	742 s, b	
698 s	-	701 m-s	-	$\nu(\text{C-S})$
550 st	557 sst	553 m	554 s	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$
525 s	530 m	-	-	$\delta(\text{SO}_2)$
-	-	516 sst	516 sst	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$
410 s, b	410 m, b	-	-	$\nu(\text{Sn-O}) ?$
		160 m, b	155 s, b	$\delta(\text{SnC}_3)$
		Lsg. H_2O		
		$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3): 563 \text{ s}$		
		$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3): 527 \text{ st}$		

Die Lage der CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen entspricht der Erwartung und ist ziemlich eindeutig. Gewisse Schwierigkeiten bereiteten die symmetrische SO_2 - und SnC_3 -Valenzschwingung^{37,38}); nach gründlicher Durchsicht alles bekannten Tatsachenmaterials erscheint die angegebene Zuordnung als am wahrscheinlichsten. Wie in sämtlichen Sulfinato-Komplexen des Zinns ist auch hier eine Festlegung der Sn-O -Valenzschwingungen nicht möglich, da sie zu uncharakteristisch und intensitätsschwach sind.

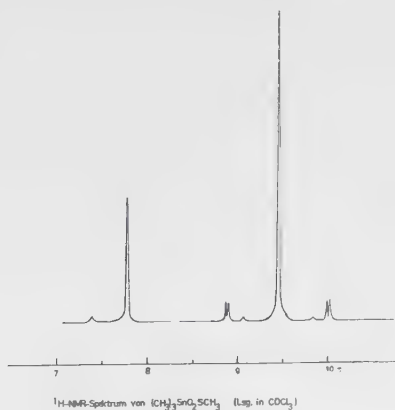


Abb. 4. $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ (Lsg. in CDCl_3).

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des Trimethylzinn-methansulfinats (Abb. 4) treten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kitching, Fong und Smith¹⁵⁾ zwei Singuletts im Intensitätsverhältnis 3:1 auf. Das Signal bei 9,46 τ ist auf die drei direkt an das Metall gebundenen Methylgruppen zurückzuführen, wobei die Lage bei relativ hohen Feldstärken von der diamagnetischen Abschirmung des Zinns verursacht wird. Durch die Einschlebung eines SO_2 -Moleküls zwischen

eine Sn-C-Bindung wird dieser Effekt vermindert, so daß der an die SO_2 -Gruppe gebundene Methylrest ein nach niedrigeren Feldern verschobenes Signal bei 7,74 τ ergibt. Der Peak bei 7,31 τ ist auf geringfügige Verunreinigung zurückzuführen.

Das Signal bei 9,46 τ ist symmetrisch von zwei Dubletts umgeben, die durch Wechselwirkung der Methylprotonen mit den im natürlichen Zinn zu 7,6 bzw. 8,6 % enthaltenen aktiven Kernen ^{117}Sn und ^{119}Sn ($I = 1/2$) entstehen. Für die Kopplungskonstanten wurden folgende Werte gefunden: $J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3) = 66,8 \text{ Hz}$ und $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3) = 69,8 \text{ Hz}$. Die J-Werte hängen in gesetzmäßiger Weise von der Hybridisierung des Zinns (fast lineare Abhängigkeit vom s-Charakter) in seinen Verbindungen ab und lassen Rückschlüsse auf die sterische Anordnung der Substituenten zu⁵³⁾. Die Kopplungskonstanten von $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ sind im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{CCH}_3$ ³⁹⁾ nicht konzentrationsabhängig und weisen auf sp^2 -hybridisiertes Zinn und somit planare Anordnung der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe hin, wodurch das IR-spektroskopische Ergebnis bestätigt wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum des homologen $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ ist wesentlich komplizierter aufgebaut und zeigt ein Quartett bei 7,75 τ ($-\text{CH}_2-\text{S}$ -Gruppe), sowie eine durch Überlagerung der restlichen Protonensignale entstandene Gruppe bei 8,78 τ im erwarteten Intensitätsverhältnis 1:9.

Die Koordinationszahl fünf für das Zinnatom in $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ wird durch das Mössbauer-Spektrum (vgl. Abb. 5, S. 29) gestützt. Nach einer Regel von Herber, Stöckler und Reichle³⁴⁾ liefert das Verhältnis ρ der Quadrupolaufspaltung ΔE zur Isomerieverschiebung

53) J.R.Holmes und H.D.Kaes^z, J. Amer. chem. Soc. 83, 3909 (1961);
M.L.Maddox, N.Flitter^o und H.D.Kaes^z, J. Organometal. Chem.
4, 50 (1965).

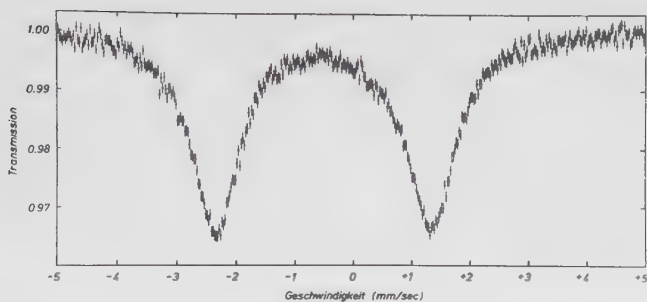


Abb. 5. Mössbauer-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ bei 77°K .

Tab. 6. Wichtigste Peaks des Massenspektrums von $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$.

m/e	Zuordnung	Rel. Intensität
244	$[\text{M}]^+$	23
229	$((\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{S})^+$	85
214	$[(\text{CH}_3)_2\text{SnO}_2\text{S}]^+$	5
199	$(\text{CH}_3\text{SnO}_2\text{S})^+$	16
183	$(\text{CH}_3\text{SnOS})^+$	5
165	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$	100
150	$[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]^+$	31
135	CH_3Sn^+	36
120	$^{120}\text{Sn}^+$	21
107	$^{214}\text{Pb}^{++}$	5

δ (gegen SnO_2) einen Hinweis auf die Koordinationszahl des Zinns in seinen Verbindungen, sofern die Polarität der Bindungen nicht zu unterschiedlich ist (ähnliches δ). Zinnatome mit Koordinationszahlen größer als vier ergeben ρ -Werte, die oberhalb 2,1 liegen, während ρ -Werte unterhalb 1,8 auf vierfache Koordination deuten. Für fünffache Koordination liegt ρ meist zwischen 2,7 und 3,1. In guter Übereinstimmung hiermit findet man für $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$: $\Delta E = 3,67 \text{ mm/s}$, $\delta = 1,31 \text{ mm/s}$ gegen SnO_2 , $\rho = 2,80$ und für $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{CCH}_3$ ⁵⁴⁾: $\Delta E = 3,68 \text{ mm/s}$, $\delta = 1,35 \text{ mm/s}$ gegen SnO_2 , $\rho = 2,72$.

Im Massenspektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ (vgl. Tab. 6, S. 29), das sich in einigen Punkten von früheren Messungen²⁵⁾ unterscheidet, erscheint das Molekülion (berechnet mit dem häufigsten Zinnisotop ^{120}Sn) bei $m/e = 244$ mit großer Intensität. Entsprechend dem natürlichen Verhältnis der häufigeren Zinnisotope 116, 117, 118, 119, 120, 122, 124 von 43,5 : 23,2 : 74,0 : 26,1 : 100 : 14,4 : 18,1 ergibt sich ein typischer Isotopen-Cluster zwischen $m/e = 240$ und 248 mit guter Übereinstimmung der Ionenintensitäten. Das gleiche gilt für alle Bruchstückionen, die ein Zinnatom enthalten. Die Fragmentierung des Molekülions beginnt mit der Abspaltung der S-Methylgruppe. Nachfolgende Eliminierung von SO_2 liefert den Basepeak $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ bei $m/e = 165$. Daneben führen Eliminierungen von Äthan (30 ME) in Umlagerungsprozessen zu den Ionen $m/e = 214$ bzw. 199. Das Massenspektrum deutet ferner darauf hin, daß die direkte SO_2 -Eliminierung aus dem Molekülion keine bevorzugte Reaktion ist¹⁾, da kein $[\text{M} - \text{SO}_2]^+$ -Peak auftritt. Dies steht im Gegensatz zu den Quecksilbersulfonaten¹⁾, wo diese Reaktion sehr

⁵⁴⁾ E.P.E. Ford, P.V. Lieneske und J.L. Sauer, *Chem. Comm.* 1966, 1466.

leicht abläuft und sogar präparativ Verwendung findet, z.B.:



2.3.2 Triphenylzinn-benzolsulfonat

Abb. 6 und Tab. 7 geben einen Überblick über die IR-Spektren von α - und β -(C_6H_5)₃SnO₂SC₆H₅, sowie von (C_6H_5)₃SnCl (eigene Messungen), das als Bezugssubstanz dient. Die Bezeichnung der Banden wurde von Whiffen³²⁾ übernommen. Falls eine Unterscheidung zwischen den Phenylresten am Zinn und am Schwefel möglich ist, werden letztere mit einem Apostroph versehen.

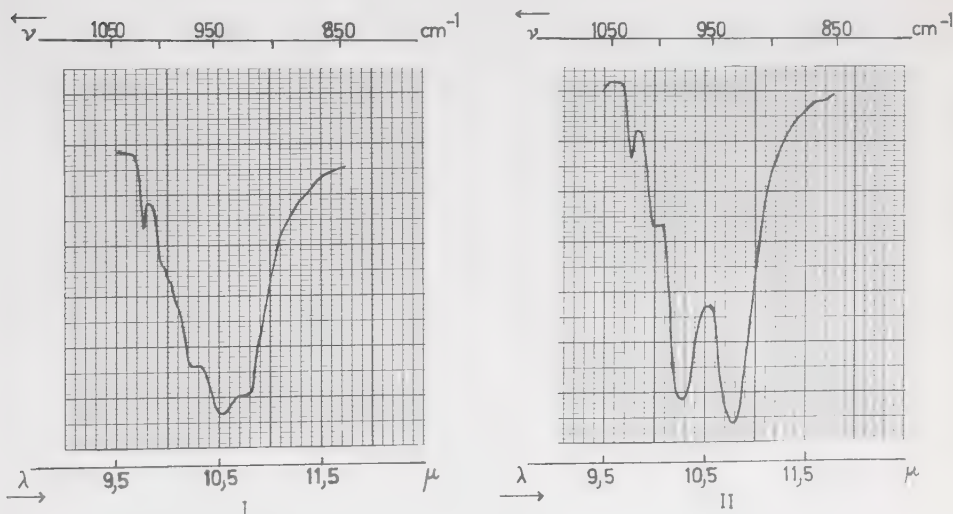


Abb. 6. Ausschnitt aus den IR-Spektren (fest KBr, im Bereich von 850 - 1050 cm⁻¹) von α (I)- und β -(C_6H_5)₃SnO₂SC₆H₅ (II).

55) G.B.Deacon, Austral. J. Chem. 20, 1367 (1967).

Tab. 7. IR-Spektrum von $(C_6H_5)_3SnCl$, $\alpha(I)$ - und $\beta-(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5(II)$ (in cm^{-1}).

Ph_3SnCl	I	II	Zuordnung
KBr			
3070 s	3075 sch	3080 sch	} $\nu(C-H)$ (z_n)
3055 s	3065 s	3053 s	
-	1583 ss	-	$\nu(C-C)$ (k,l)
1482 st	1484 s	1484 s-m	$\nu(C-C)$ (m)
-	1446 s	1449,5 s	$\nu(C-C)/S$ (n')
1431 sst	1433 m	1432 m	$\nu(C-C)/Sn$ (n)
1382 s,b	-	-	Komb.-schwingung ?
1333 m	1336 ss	1336 ss	$\nu(C-C)$ (o)
1304 m	1308 ss	1307 ss	Komb.-schwingung ?
1264 s	1266 ss	1267 sss	$\beta(CH)$ (e)
1191 s	1192 ss	1195 sss	} $\beta(CH)$ (a)
1164 s	1160 ss	1160 ss	
1159 s	-	-	$\beta(CH)$ (c)
-	1089 sch	1089 s	} X-Sens./S, Sn + (q', q)
-	1082 s	1081 s	
1077 st	1078 s	1071 s	
1066 m-s	1069 ss	1068 sch	} $\beta(CH)$ (d)
1022 m-st	1024 s	1025 s	
-	1005 sch	1002 s-m	} Ringpulsations- schwingung (p)
997 st	998 s-m	998 s-m	
-	991 sch	-	
-	979 m	976 st	$\nu_{as}(SO_2)$
973 s	-	973 sch	$\gamma(CH)$ (h)
-	952 st	-	$\nu(SO_2)$
-	930 m	930 sst	$\nu_s(SO_2)$
918 s,b	-	-	$\gamma(CH)$ (i)
859,5 s	-	849 ss	$\gamma(CH)$? (g)
-	750 m-s	750 m	$\gamma(CH)/S$ (f')
-	-	738 sch	} $\gamma(CH)/Sn$ (f)
731 sst	731 m	732 m-st	
-	-	730 sch	

Tab. 7. (Fortsetzung)

Ph_3SnCl	I	II	Zuordnung
<u>Nujol</u>			
665 st	666 m-s	664 m	X-Sens./Sn (r)
619 m	619 s	618 s	$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ (s)
-	600 m-s	598 s	} $\delta(\text{SO}_2)$
-	585 m	-	
-	-	574 s	
-	-	505 s-m	$\rho(\text{SO}_2)$
-	479 m	486 m	} X-Sens./S, Sn (y', y)
-	471 m	-	
452 sst	454 st	457 st	
-	-	446 m	X-Sens.(t)?, $\phi(\text{C}-\text{C})$ (w)? ?
-	400 sss	-	
-	353 s	-	
340 sst	-	-	$\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$
-	316 s	319 s-m	X-Sens. ? (u')
279 sst	280 st	280 sch	} $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ (t, u)
-	-	275 st	
-	-	261 m	
-	-	249 ss	} $\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$ (t, u)
-	218 st ^x	211 sst ^x	
-	-	193 m ^x	
-	165 m ^x	-	} X-Sens. (x', x)

^x) Diese Frequenzen wurden dem Festkörper-Ramanspektrum entnommen.

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen^{32,48-51)} wurden die Banden zwischen 1600 und 1300 cm^{-1} den C-C-Valenzschwingungen zugeordnet. Bei der Absorption n ist eine Unterscheidung zwischen den verschieden gebundenen Aromatenresten möglich, wie in Kap. 7 noch näher erläutert wird. Die in-plane-Deformationsschwingungen $\beta(\text{CH})$ sind im Gebiet von 1300 - 1100 cm^{-1} zu finden, während die out-of-plane-Schwingungen $\gamma(\text{CH})$ zwischen 1000 und 700 cm^{-1} auftreten.

ten. Die polarisierte Ring-Pulsationsschwingung p ist durch ihre hohe Intensität im Ramanspektrum gut zu erkennen. Bei der charakteristischen Absorption f (γ -CH) kann man wie bei n zwischen der Bindung des Phenylrestes an Zinn oder Schwefel unterscheiden. Die sehr lagekonstante in-plane-Ring-Deformationsschwingung α (C-C-C) (s) ist ebenfalls leicht zu bestimmen.

Eine besondere Rolle spielen die stark substituentenabhängigen, sog. "X-sensitiven", Schwingungen. Wie schon früher (vgl. S. 9,24) erwähnt, sind diese stark miteinander gekoppelt, so daß eine eindeutige Zuordnung der C-X-Valenzschwingung nur bei großer Masse von X möglich ist. Da an das Zinnatom drei Phenylreste gebunden sind, wären im allgemeinsten Falle auch jeweils drei verschiedene X-sensitive Schwingungen zu erwarten. Dies scheint bei der Absorption t ("SnC₃-Valenzschwingungen") in β -(C₆H₅)₃SnO₂SC₆H₅ tatsächlich zuzutreffen, während in den übrigen Fällen höchstens zwei Banden, meistens aber nur eine (Entartung), erscheinen. Aus diesem Grund spaltet die Absorption q bereits in (C₆H₅)₃SnCl auf, in dem äquivalent gebundene aromatische Reste vorhanden sind. q ist nur bei kleiner Masse von X (X = C, N, O, F) stark variabel, während für Massen >30 die Frequenzänderung wesentlich geringer wird^{32,47}). Die beiden höchsten Frequenzen dürften jeweils der S-Phenylgruppe zuzuordnen sein. Die Bande r' fällt wahrscheinlich mit den ϕ (C-C)-Schwingungen zusammen, während r wieder eindeutig festzulegen ist. Die meist sehr intensiven Absorptionen y' und y liegen zwischen 490 und 440 cm⁻¹, wobei die höheren Frequenzen wieder der S-Phenylgruppe angehören dürften. t und u fallen in das Gebiet der SnC₃-Valenzschwingungen, während x' und x unterhalb 200 cm⁻¹ auftreten.

Wie Abb. 6 (S. 31) zeigt, sind die SO₂-Valenzschwingungen nur in

β -Triphenylzinn-benzolsulfonat aufgelöst. In der α -Modifikation findet vermutlich eine Überlagerung statt, so daß die stärkste Absorption etwa das arithmetische Mittel von ν_{as} und $\nu_s(SO_2)$ bildet. Die Koordinationszahl fünf wird wieder durch das Mössbauer-Spektrum bestätigt ($\Delta E = 3,51$ mm/s, $\delta = 1,27$ mm/s gegen SnO_2 , $\rho = 2,76$), das in Übereinstimmung mit den Spektren von $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ (vgl. S. 30) und den Triphenylzinn-carboxylaten⁵⁴⁾ steht.

Tab. 8. Charakteristische Peaks des Massenspektrums von $\alpha-(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$.

m/e	Zuordnung	Rel. Intensität
492	$[M]^+$	24
415	$((C_6H_5)_2SnO_2SC_6H_5)^+$	4
351	$(C_6H_5)_3Sn^+$	100
197	$C_6H_5Sn^+$	67
154	$[C_6H_5-C_6H_5]^+$	86
120	$^{120}Sn^+$	47
78	$[C_6H_6]^+$	54
77	$C_6H_5^+$	47
44	$[CS]^+$	69

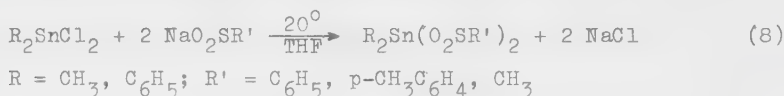
Das Massenspektrum des $\alpha-(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$ (Tab. 8) ist unter Berücksichtigung der Phenylsubstituenten dem des $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ (vgl. S. 29) weitgehend analog. Das Moleküllion (berechnet mit dem häufigsten Zinnisotop ^{120}Sn) erscheint bei $m/e = 492$. Die Intensitäten des Isotopenclusters stimmen mit dem natürlichen Verhältnis der Zinnisotope gut überein. Eliminierung von $C_6H_5\cdot$ liefert ein erstes Fragmention bei $m/e = 415$; Abspaltung von $[C_6H_5SO_2]\cdot$ gibt den Basepeak $(C_6H_5)_3Sn^+$ mit $m/e = 351$. Ion 351 fragmentiert

unter Eliminierung von Diphenyl zu $C_6H_5Sn^+$ bei $m/e = 197$. Charakteristisch ist das Fehlen des Ions $(C_6H_5)_2Sn^+$. Diphenyl selbst erscheint bei $m/e = 154$ mit beträchtlicher Intensität.

3 Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate)^{26,37)}

Die Darstellung der Bis(sulfinate) des vierwertigen Zinns gelingt grundsätzlich auf die gleiche Weise wie bei den in Kap. 2 (S. 13) beschriebenen Monosulfiniten.

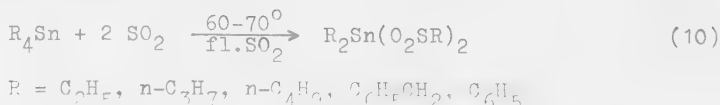
So entstehen bei der Umsetzung von Diorganozinndichloriden mit Natrium-organosulfiniten bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute die entsprechenden Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate):



Diphenylblei-bis(benzolsulfinit) läßt sich prinzipiell auf gleiche Weise darstellen, jedoch muß wegen der geringen Löslichkeit des Diphenylbleichlorids mit kleinen Ansätzen gearbeitet werden:

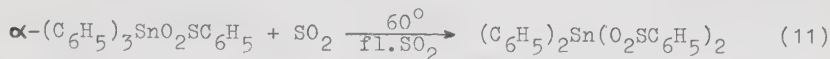


Bis(sulfinate) mit gleichem Rest R am Zinn und Schwefel erhält man allgemein durch SO₂-Einschiebung in Tetraorganozinnverbindungen bei höherer Temperatur:



Im Falle des $(n-C_3H_7)_4Sn$ gelingt die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur; $(n-C_4H_9)_2Sn[O_2S(n-C_4H_9)]_2$ läßt sich nur aus wasserhaltigem SO_2 in geringen Ausbeuten isolieren. Beim $(CH_3)_4Sn$ bleibt die SO_2 -Einschiebung auf der Monosulfinit-Stufe stehen (vgl. Kap. 6).

Auch in den übrigen Fällen verläuft die Umsetzung wahrscheinlich über das Monosulfinat, wie am Beispiel des α -Triphenylzinn-benzolsulfins gezeigt werden konnte⁵⁶⁾:

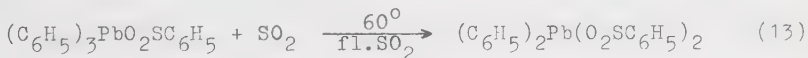


Durch die geringere Symmetrie des $\alpha\text{-(C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$, die mit einer größeren Polarisierung des Moleküls einhergeht, erfolgt der Angriff des SO_2 leichter als auf das symmetrisch gebaute $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$, so daß die Monosulfinat-Stufe nicht gefaßt werden kann.

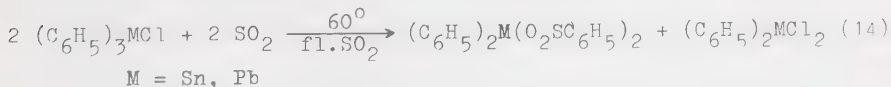
Wie bereits Huber und Padberg¹⁷⁾ zeigten, nimmt $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ ebenfalls 2 Mol SO_2 unter Bildung des Diphenylblei-bis(benzolsulfins) auf:



Die Verbindung entsteht auch durch SO_2 -Einschiebung in das Monosulfinat⁵⁶⁾:



Auf der großen Reaktivität der Triphenylzinn- und -bleiverbindungen beruht auch folgende interessante Umsetzung⁵⁶⁾: Triphenylzinn- und -bleichlorid reagieren - soweit bisher bekannt - als einzige Halogenverbindung dieser Elemente mit SO_2 unter gleichzeitiger Disproportionierung:

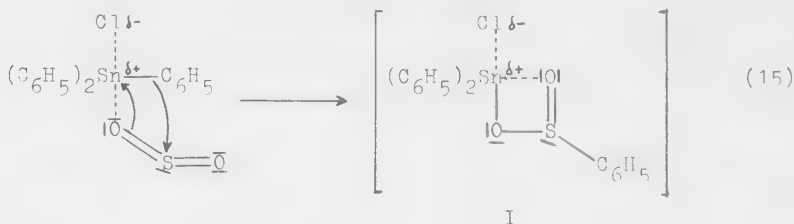


Das Bis(sulfinat) kann infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abgetrennt werden. Besonders schön kann man den Reaktionsverlauf

56) E.Lindner und U.Kunze, J. Organometal. Chem. 23, C53 (1970).

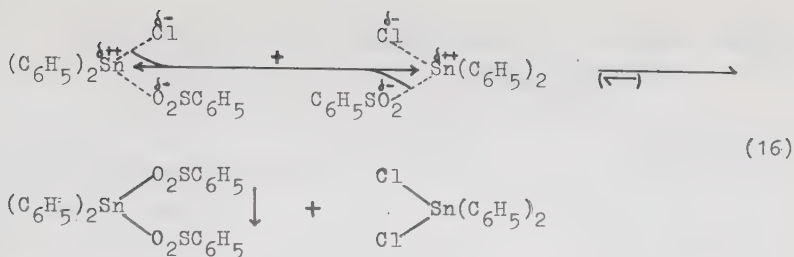
beim Triphenylzinnchlorid verfolgen: Sobald sich das SO_2 nach dem Einkondensieren auf Zimmertemperatur erwärmt hat, geht alles $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ in Lösung. Bereits nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des schwerlöslichen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$. Nach einigen Stunden bei 60° ist die Umsetzung vollständig.

Obwohl ein ionischer Mechanismus naheliegt, erscheint er doch wegen der geringen Leitfähigkeit des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ in flüssigem SO_2 als problematisch (Gef.: $\kappa = 2,3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $c = 0,494 \text{ mmol/l}$ bei -10° ; Lit.⁵⁷⁾: $\kappa = 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für extrem reines SO_2 bei -20° ; einfach über P_{40} getrocknetes SO_2 zeigt eine spezifische Leitfähigkeit von etwa 10^{-6} bis $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Da auch kein Zwischenprodukt auftritt und ein Angriff von SO_2 auf die Sn-Cl-Bindung in keinem Fall beobachtet wurde, verläuft die Reaktion vermutlich über solvatisierte Donor-Akzeptor-Komplexe nach folgendem Schema:



2 Mol des offenbar instabilen Übergangskomplexes (I) disproportionieren nun durch Ligandenaustausch in Bis(sulfonat) und Dichlorid, wobei das Gleichgewicht durch die Schwerlöslichkeit des Diphenylzinn-sulfonats nach rechts verschoben wird:

⁵⁷⁾ G.Jander, H.Spaniau und J.C.Adams, Chemie in nichtwässrigen, ionisierenden Lösungsmitteln, Bd. III. Chemie in flüssigem Distickstofftetroxid und Schwefeldioxid, 1. Aufl., S. 82, Verlag Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1967.



Ein ähnlicher Mechanismus dürfte auch beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ vorliegen, das aber in SO_2 schwerlöslich ist. Weitere Hinweise könnten kinetische Untersuchungen bringen.

Die Reaktion ist mit der analogen Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und SO_3 zu $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ zu vergleichen^{12,58)} (mit SO_2 reagiert $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ dagegen nicht). Eine bevorzugte Bildung der R_2Sn -Stufe beobachtet man auch bei der Einwirkung von Sulfonylchloriden auf Trimethylzinn-lithium⁵⁹⁾: $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ nur in sehr geringem Maße zum gewünschten Sulfinat $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCF}_3$, vielmehr entstehen $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ als Hauptprodukte. Bei der Einwirkung von SO_2 auf Organoaluminiumchloride bleibt die Al-Cl -Bindung dagegen erhalten⁸⁾. Die Disproportionierungsreaktionen sind offenbar charakteristisch für das Zinn und stellen ein Pendant zu den bekannten Komproportionierungen⁶⁰⁾ dar.

Tab. 9 gibt einen Überblick über die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der dargestellten Diorganozinn-bis(sulfinate).

58) H.Schmidbaur, L.Sechser und M.Schmidt, J. Organometal. Chem. 15, 77 (1968).

59) E.Lindner und U.Kunze, unveröffentlichte Ergebnisse.

60) K.A.Kozeschkow, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 996 (1929);

66, 1661 (1933).

Tab. 9. Schmelz- und Zersetzungspunkte von Diorganozinn(IV)-bis(sulfinaten).

Verbindung	Smp. (°C)	Zers.-p. (°C)
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	240 - 241	240 - 241
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo})_2$	258 - 259	258 - 259
$\text{Ät}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SÄt})_2$	≈ 250	> 250
$\text{Pr}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPr})_2$	205 - 206	205 - 206
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBu})_2$	190	190
$\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBz})_2$	175 - 177	> 190
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	205 - 206	205 - 206
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo})_2$	199 - 201	199 - 201
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SMe})_2$	215 - 217	215 - 217
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	-	> 225

Die aromatischen Bis(sulfinat) einschließlich Dibenzylzinn-bis(benzylsulfinat) sind ausgesprochen schwerlöslich, während die aliphatischen zumindest in Alkohol etwas löslich sind. Bis(methan-) und Bis(äthansulfinat) lösen sich auch in Wasser.

Dimethylzinn-bis(methansulfinat) konnte nicht rein erhalten werden, da es nur in siedendem Alkohol etwas löslich ist, aber unter diesen Bedingungen bereits partielle Solvolyse eintritt. Durch Waschen mit heißem Alkohol gewinnt man aber ein für spektroskopische Zwecke reines Produkt, das nur noch NaCl enthält.

Diäthylzinn-bis(äthansulfinat) läßt sich durch Umkristallisieren aus Äthanol leicht reinigen und ist in wäßriger Lösung dissoziiert (H_2O , 23°: $\nu = 477 \text{ l/Mol}$, $\Lambda = 304 \text{ cm}^2/\text{Mol}\cdot\Omega$; Äthanol, 23°: $\nu = 789 \text{ l/Mol}$, $\Lambda = 15,8 \text{ cm}^2/\text{Mol}\cdot\Omega$).

Diphenylzinn-bis(p-toluolsulfinat) geht wesentlich schwerer in die

lösliche Form über (120° , 7 Tage) als das entsprechende Monotosylat (vgl. S. 18). Bei der hohen Reaktionstemperatur tritt aber bereits Zersetzung ein, so daß keine klare Lösung entsteht.

Die IR- und Ramanspektren der Bis(sulfinate) sind denen der Monosulfinate sehr ähnlich. Die wichtigsten Frequenzen sind in Tab. 10 (S. 42) zusammengestellt. Zur Zuordnung vgl. 43-51) und 61).

Betrachtet man die SO_2 -Valenzabsorptionen, so fällt in erster Linie ihre geringe Frequenzdifferenz, die in einigen Fällen auf wenige cm^{-1} absinkt, und die gegenüber den Monosulfiniten durchwegs nach längeren Wellen verschobene $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ auf. Daraus folgt eindeutig, daß in allen Verbindungen Sulfinito-O,O'-Komplexe vorliegen, das Zinn also oktaedrische Konfiguration besitzt. Die langwellige Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ist auf eine verstärkte Übertragung von Elektronendichte in freie Orbitale des Zinnatoms zurückzuführen, dessen Akzeptoreigenschaften mit der Bindung eines Sulfinito-Liganden offenbar noch nicht erschöpft sind. In den Dimethylzinn-sulfiniten ist aber die Akzeptorwirkung durch den induktiven Einfluß der Methylgruppen vermindert, so daß die asymmetrische SO_2 -Valenzschwingung bei höheren Frequenzen als in den übrigen Komplexen auftritt. Die komplizierte Strukturierung der SO_2 -Valenzabsorptionen in den Methansulfiniten ist wahrscheinlich wie beim $\alpha\text{-(C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ auf einen Kristalleffekt zurückzuführen. Die Zuordnung der $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ist nicht zweifelhaft, da sie im Vergleich zu den anderen Bis(sulfiniten) sehr kurzwellig liegt und im $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_3$ (s. Kap. 6) an dieser Stelle ebenfalls eine breite Schulter auftritt. Es könnte sich in beiden

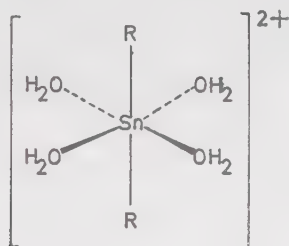
61) F. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees und H. A. Willis,
J. Organometal. Chem. 1, 431 (1964).

Tab. 10. Charakteristische IR- und Ramanfrequenzen (in cm^{-1}) von
Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate) (IR: $> 700 \text{ cm}^{-1}$ fest KBr,
 $< 700 \text{ cm}^{-1}$ Nujol-Suspension; Raman: als Festkörper).

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-S})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	970 sst	953 sst	-	601 sst	582 m-st	-
Raman				598 ss	-	516 sst
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo})_2$	985 sst	965 sst 949 sch	-	573 sst	585 m-st	-
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SMe})_2$	974 st 957 st 977 s 955 m	941 m 928 st - 930 m-s	700 m-s 703 st	537 st 536 s	582 m-st -	- 509 sst
$\text{Ät}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SÄt})_2$	990 st?	938 sst	639 m-s?	597 m? 535 n?	551 m-st	495 m-s
$\text{Pr}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPr})_2$	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 948 sst, b		630 s?	-	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$ 599 ss? 529 m, b	
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBu})_2$	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 945 st, b		636 s?	-	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$ 600 s-m	
$\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBz})_2$	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 955 sst, b		-	578 s	454 m	-
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	958 sst	945 sch 936 sst	-	598 st 587 m-st	298 m-st	256 sch?
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{STo})_2$	952 st	940 st	-	568 st	300 m	248 sst?
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SMe})_2$	964 st 947 sst	919 sst 912 sst	703 m	544 st	295 m-st	248 m-st
$\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	958 sst	937 sst	-	585 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_2)$ 732 s	$\nu_{\text{s}}(\text{PbC}_2)$ 508 m-st
Raman						

Fällen um eine Kombinationsschwingung handeln.

Ein ionischer Aufbau der Bis(sulfinate) ist aus den früher (S. 19) angeführten Gründen ausgeschlossen. Wie im Falle der Triorganozinnionen⁴⁰⁾ gelingt auch die Isolierung eines Diorganozinn-Kations nicht⁶²⁾. In wäßriger Lösung liegen dagegen auf Grund von ¹H-NMR-Messungen¹²⁾ und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen⁶³⁾ sp-hybridisierte, lineare $[R_2Sn]^+$ -Kationen vor, die von vier H₂O-Molekülen koordiniert sind, so daß eine oktaedrische Anordnung entsteht:



Die symmetrische SO₂-Deformationsschwingung fällt in den erwarteten Bereich, jedoch ist die Zuordnung für Dimethylzinn-bis(benzolsulfonat) und -bis(p-toluolsulfonat) nicht vollständig gesichert, da sie hier im gleichen Gebiet wie die asymmetrische SnC₂-Valenzschwingung auftritt.

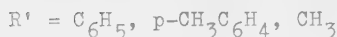
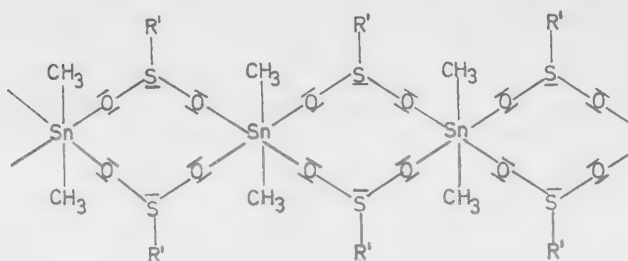
Ein Vergleich der SnC₂-Valenzschwingungen zeigt, daß bei den Dimethylzinn-bis(sulfinate) nur eine Absorption im IR-Spektrum erscheint, die der $\nu_{as}(SnC_2)$ entspricht. Daraus folgt eindeutig,

62) H.C.Clark und R.G.Goel, J. Organometal. Chem. 7, 263 (1967).

63) M.M.McGrady und R.S.Tobias, Inorg. Chem. 3, 1157 (1964);

R.S.Tobias und C.E.Frédline, Inorg. Chem. 4, 215 (1965).

daß die SnC_2 -Gruppe im Gegensatz zu den Dimethylzinn-bis(carboxylaten)⁶⁴⁾ linear vorliegt. Eine cis-Anordnung oder starke Verzerrung der D_{4h} -Symmetrie scheidet also aus. Auf Grund der Schwerlöslichkeit sind die Bis(sulfinate) sicher polymer gebaut. Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit den Dimethylzinn-bis(sulfonaten) folgendes Strukturmodell⁶⁵⁾:



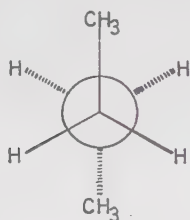
In den Diphenylzinn-bis(sulfinate) könnte auf Grund der IR-Daten eine Verzerrung der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ -Gruppe auftreten. Die polymere, pseudo-oktaedrische Anordnung bleibt jedoch die gleiche.

Das IR-Spektrum des Diäthylzinn-bis(äthansulfinate) zeigt im SnC_2 -Valenzschwingungsbereich eindeutig zwei Absorptionen, was auf eine gewinkelte Anordnung der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$ -Gruppe hinweist. Dies wirft aber sofort die Frage auf, warum sich die Struktur beim Übergang

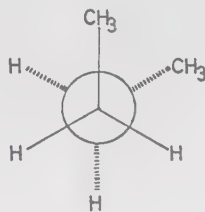
64) Y.Maeda, G.F.Dillard und K.Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 197 (1966); Y.Maeda und R.Okawara, J. Organometal. Chem. 10, 247 (1967).

65) P.A.Yeats, B.F.E.Ford, J.R.Sams und F.Aubke, Chem. Comm. 1969, 791.

von der Methyl- zur Äthylverbindung so stark ändern sollte. Eine andere Erklärung wäre, daß ähnlich wie bei den n-Propyl- und n-Butylzinnverbindungen (vgl. S. 24) infolge Behinderung der freien Drehbarkeit um die C-Sn-C-Achse Rotationsisomere auftreten. Nimmt man die C-Sn-C-Gruppe als linear an und legt sie in der Newman-Projektion senkrecht zur Papierebene, so ergeben sich folgende rotationsisomere Formen:



trans



gauche

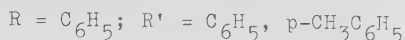
Die höhere Frequenz käme dann der trans-Form, die niedrigere der gauche-Anordnung zu⁴⁵⁾.

Bei den höheren aliphatischen Homologen sind die SnC_2 -Valenzabsorptionen zu intensitätsschwach, als daß eine Aussage über die Struktur gemacht werden könnte.

Das auf S. 44 vorgeschlagene Strukturmodell kann durch die Mössbauer-Spektroskopie weiter erhärtet werden.

Tab. 11. Mössbauer-Daten von Diorganozinn-bis(sulfinaten) (ΔE und δ in mm/s gegen SnO_2).

Verbindung	ΔE	δ	ρ
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	4,35	1,26	3,45
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SMe})_2$	4,24	1,22	3,47
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	4,06	1,18	3,44
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SMe})_2$	3,86	1,15	3,45



Die Organozinn-tris(sulfinate) entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Tris(carboxylaten), $\text{RSn}(\text{O}_2\text{CR})_3$ ($\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$)⁶⁸⁾. Der Halogenaustausch verläuft jedoch nicht quantitativ, so daß die Verbindungen auch nach mehrmaligem Umfällen noch 1-2 % Chlor enthalten. Im Falle des Natrium-methansulfinate ist die Tris(sulfinat)-Stufe überhaupt nicht mehr erhältlich, da die Komplexbildungstendenz des $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^-$ -Liganden zu gering ist. Es entsteht ein Gemisch der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$.

Charakteristisch ist die gute Löslichkeit der farblosen Tris(sulfinate) in vielen organischen Solvenzien, die sie grundlegend von den Mono- und Bis(sulfinate) unterscheidet. Auch ihre thermische Stabilität ist wesentlich geringer. Sie zersetzen sich schon bei Temperaturen wenig über 100° unter starker Aufblähung. Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 und C_6H_6 weisen auf Monomere, bzw. Dimere und Tetramere, also auf niedermolekulare Einheiten hin. Die Messungen sind aber mit Vorsicht zu interpretieren, da in solvatisierenden und chlorierenden Lösungsmitteln teilweise Zersetzung erfolgen kann. In festem Zustand sind die Verbindungen jedoch haltbar und im Gegensatz zu den sehr hydrolyseempfindlichen Organozinn-tris(carboxylaten)⁶⁸⁾ nicht hygroskopisch.

Die IR-Spektren lassen sich nicht eindeutig interpretieren (vgl. Tab. 12, S. 48), da der $\nu(\text{SO}_2)$ -Bereich sehr wenig aufgelöst erscheint. Die starken Banden zwischen 1090 und 1050 cm^{-1} im Festkörperspektrum deuten darauf hin, daß sie neben der X-Sensitiven q auch einen $\nu(\text{SO}_2)$ -Anteil aufweisen, also Sulfinato-O- und Sulfi-

68) H.H.Anderson, Inorg. Chem. 3, 912 (1964).

Tab. 12. IR-Spektrum von $C_6H_5Sn(O_2SC_6H_5)_3$ und $C_6H_5Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_3$ (in cm^{-1}).

$C_6H_5Sn(O_2SC_6H_5)_3$		$C_6H_5Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_3$		Zuordnung
fest KBr	Lsg. C_6H_6	fest KBr	Lsg. C_6H_6	
1092 m-st	1092 m-st	1090 st	1091 st	$\left\{ \begin{array}{l} \text{X-Sens. (S,Sn) (q)} \\ + \nu(SO_2) ? \end{array} \right.$
-	1079 sch	1077 sch	1078 sch	
1068 m	1067 s	-	-	
1052 sch	1043 s	-	1044 s,b	$\left\{ \begin{array}{l} \nu(SO_2) \end{array} \right.$
970 st,b	976 st	972 st,b	975 st	
930 st,b	931 st	931 st,b	930 st	
902 sch	903 sch	898 sch	907 sch	
697 sch		708 m		$\left\{ \begin{array}{l} \text{X-Sens. (S) (r)} \\ + \phi(C-C) \end{array} \right.$
688 st		-		
<u>Nujol</u>		<u>Nujol</u>		
601 st		591 m-st		$\delta(SO_2)$
472 s		-		$\left\{ \begin{array}{l} \text{X-Sens. (S,Sn) (y)} \end{array} \right.$
452 s-m		453 m-st		
260 sch	264 st ^{x)}	260 m		$\left\{ \begin{array}{l} \nu(Sn-C) \end{array} \right.$
-		250 m		

^{x)} Diese Bande wurde dem Festkörper-Ramanspektrum entnommen.

nato-0,0'-Typ nebeneinander vorliegen. Das Lösungsmittelspektrum zeigt aber durch seine bessere Auflösung, daß auf Grund der Bandenbreite nur die Absorptionen zwischen 1000 und 900 cm^{-1} den SO_2 -Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Die Spektren sind somit besser als die von Lindner, Lorenz und Vitzthum⁶⁹⁾ dargestellten

69) E. Lindner, L.-L. Lorenz und G. Vitzthum, Chem. Ber., in Ersch.

Übergangsmetall-tris(sulfinate) vergleichbar; es liegt also in beiden Fällen ein Tris(Sulfinato-O, O')-Komplex vor.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (Lsg. in CDCl_3) erscheint neben dem Aromatensignal bei 2,75 τ ein Singulett bei 7,8 τ , das den CH_3 -Gruppen entspricht. Das Intensitätsverhältnis ($\approx 2:1$) stimmt annähernd mit dem berechneten Wert überein. Eine Hydrolyse zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O})\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ist also ausgeschlossen. Da das CH_3 -Signal nicht aufgespalten ist (vgl. hierzu Kap. 5), scheinen die Tosylreste äquivalent zu sein.

Das Kernresonanzspektrum des Umsetzungsproduktes von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ mit NaO_2SCH_3 zeigt Signale von aromatischen und aliphatischen Protonen (2,4 und 7,23 τ) im Intensitätsverhältnis 0,79, was mit dem für die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ berechneten Wert von 0,83 gut übereinstimmt.

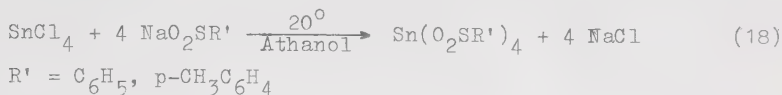
Das Mössbauer-Spektrum des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ unterscheidet sich sowohl durch die geringe Resonanzabsorption als auch durch die kleine Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung von den Mono- und Bis(sulfinaten) ($\Delta E = 1,79 \text{ mm/s}$, $\delta = 0,55 \text{ mm/s}$ gegen SnO_2 , $\rho = 3,27$). Die kleine Intensität weist darauf hin, daß nur schwache Gitterkräfte wirksam sind, also wahrscheinlich in Übereinstimmung mit dem chemischen Befund ein Molekülgitter vorliegt. Aus der geringen Isomerieverschiebung folgt nach Cordey-Hayes³⁵⁾ das Vorliegen stark polarer Bindungen. Einen δ -Wert der gleichen Größenordnung findet man z.B. in den Phenylstannon-carboxylaten⁵⁴⁾,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{O})\text{O}_2\text{CR}$ ($\text{R} = \text{langkettiger aliphatischer Rest}$). Für eine Hydrolyse der Tris(sulfinate) liefert das IR-Spektrum (S. 48) aber keinerlei Anzeichen; das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (s. oben) spricht sogar eindeutig dagegen. Wie Fitzsimmons, Seeley und Smith⁶⁶⁾ zeigen konnten, besitzen sechsfach koordinierte Komplexe des Typs MA_5B eine Quadrupolaufspaltung derselben Größen-

heliegendsten. Sie tritt u.a. auch im $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ -Anion auf. Durch die Chelatisierung in den Sulfinato-Komplexen wäre für diese Struktur optische Isomerie zu erwarten. Eine endgültige Entscheidung kann nur die Röntgenstrukturanalyse bringen.

5 Zinn(IV)-tetrakis(sulfinate)

Zinn-tetrakis(sulfinate) entstehen in mäßiger Ausbeute bei der Umsetzung von SnCl_4 mit Natrium-organosulfinaten in abs. Äthanol:



Die Tetrakis(sulfinate) lassen sich infolge ihrer geringen Löslichkeit in organischen Solvenzien von den überwiegend entstehenden partiell substituierten Zinnchloriden abtrennen. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie den bereits bekannten Zinn-tetrakis(carboxylaten)⁷¹⁻⁷³). Die schlechte Ausbeute ist wohl z.T. auf den solvolysierenden Einfluß des Lösungsmittels zurückzuführen. Wie sich schon bei den Tris(sulfinaten) (vgl. S. 47) zeigte, gelingt auch hier die Darstellung eines Tetrakis(methansulfinats) nicht. THF ist wegen seiner Reaktionsfähigkeit mit SnCl_4 (Ätheratbildung) als Solvenz ungeeignet. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Löslichkeit der Tetrakis(sulfinate) wesentlich geringer als die der Tris(sulfinate). Sie sind nur in Methanol gut löslich. Thermisch sind sie dagegen deutlich stabiler und zersetzen sich erst oberhalb 200° .

71) H.Schmidt, C.Blohm und G.Jander, Angew. Chem. 59, 233 (1947)

72) A.Henderson und A.K.Holliday, J. Organometal. Chem. 4, 377 (1965)

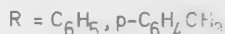
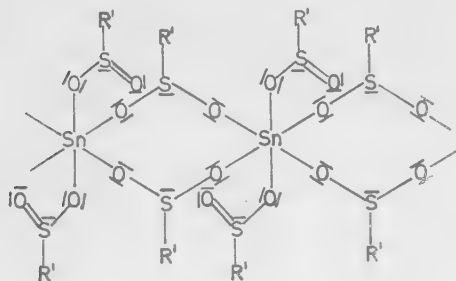
73) P.Sartori und M.Weidenbruch, Angew. Chem. 77, 1138 (1965)

Tab. 13. IR-Spektrum von $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ und $\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$
(in cm^{-1} ; $>650 \text{ cm}^{-1}$ fest KBr, $<650 \text{ cm}^{-1}$ Nujol-Suspension):

$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$	Zuordnung
1093 st	1094 st	$\left. \begin{array}{l} \text{X-Sens. (q) +} \\ \nu(\text{S=O}) \end{array} \right\}$
1080 sch	1080 sch	
1075 sch	-	
1062 st	1054 m-st	
860 st,b	875 sst	$\left. \begin{array}{l} \nu(\text{S-O-Sn}) \end{array} \right\}$
-	853 sst,b	
700 m-st	711 m	$\left. \begin{array}{l} \phi(\text{C-C}) + \\ \text{X-Sens. (r)} \end{array} \right\}$
688 st	-	
619 st	610 sch	$\left. \begin{array}{l} \delta(\text{SO}_2) \end{array} \right\}$
609 st	599 m	
476 s-m	496 s-m	$\left. \begin{array}{l} \text{X-Sens. (y)} \end{array} \right\}$
465 sch	489 sch	

Das IR-Spektrum der Zinn-tetrakis(sulfinate) (vgl. Tab. 13) unterscheidet sich ganz charakteristisch von allen anderen Sulfinat-typen. Die große Frequenzdifferenz von etwa 200 cm^{-1} deutet nach den bisherigen Erfahrungen¹⁾ auf einen Sulfinato-O-Komplex hin, bei dem der Ligand also nur einzähnig fungiert. Eine achtfache Koordination, wie sie in $\text{Zr}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_4$ ⁶⁹⁾ gefunden wurde, ist im Falle des Zinns wegen seines kleineren Ionenradius offenbar nicht möglich. Röntgenographisch nachgewiesen wurde der Sulfinato-O-Typ in der von Edmondson und Newlands¹⁴⁾ dargestellten Verbindung $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, deren IR-Spektrum gut mit dem obigen übereinstimmt. Demnach müßten die Zinn-tetrakis(sulfinate) als monomere, tetraedrisch konfigurierte Komplexe vorliegen. In krassem Widerspruch dazu steht aber das Löslichkeitsverhalten

und vor allem das Mössbauer-Spektrum des $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$. Es weist nur eine Linie auf, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit der SnO_2 -Linie genau übereinstimmt ($\Delta E = 0$, $\delta = 0$). Das bedeutet aber, daß die gleiche Umgebung wie im oktaedrisch konfigurierten Zinnstein (Rutilgitter) vorliegen muß. Allerdings sei bemerkt, daß auch bei regulärer tetraedrischer Anordnung und gleicher Polarität der Bindungen eine Übereinstimmung der Spektren theoretisch möglich wäre. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß die Isomerieverschiebung sehr substanzspezifisch ist und es kaum zwei Verbindungen gibt, deren δ -Werte völlig zusammenfallen. Daraus folgt für die Zinn-tetrakis(sulfinate) nachstehende Struktur:



Diese Anordnung ist offensichtlich zu bevorzugen und wird auch von Henderson und Holliday⁷²⁾ für Zinn-tetrakis(carboxylate) vorgeschlagen, da sich zwei RCO_2^- -Reste leicht mit Dimethylamin abspalten lassen. Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ (Lsg. in CD_3OD) weist zwei getrennte CH_3 -Signale bei 7,66 und 7,70 τ , die die Nichtäquivalenz der Methylprotonen auf. Für das ungewöhnliche $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ konnte aber noch keine Erklärung gefunden werden.

6 Das Verhalten von Tetraorganozinnverbindungen gegenüber flüchtigem SO_2 ^{37,56)}

6.1 Spaltung der Sn-C-Bindung mit SO_2

Die erhöhte Reaktivität der Sn-C-Bindung ist auf den größeren Bindungsabstand und die damit zusammenhängende kleinere Dissoziationsenergie zurückzuführen, wie aus Tab. 14 hervorgeht:

Tab. 14. Bindungslängen und Dissoziationsenergien (Mittelwert der Tetraalkylverbindungen) der Kohlenstoff-Element-Bindung in der IV. Hauptgruppe⁷⁴⁾.

Bindung	Mittl. Bindungslänge (Å)	Mittl. Dissoziationsenergie (Kcal/Mol)
C-C	1,54	87
C-Si	1,94	70
C-Ge	1,99	60
C-Sn	2,17	50
C-Pb	2,29	37

Dies hat zur Folge, daß nur die C-Sn- und C-Pb-Bindung von SO_2 gespalten werden¹²⁾. Die gute Polarisierbarkeit dieser Bindungen und das Vorhandensein freier d-Orbitale erleichtern einen nucleophilen Angriff. Die bisher am Zinn durchgeführten Einschiebungsreaktionen umfassen $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ^{12,15,25)}, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ²⁾, $(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Sn}$ ¹²⁾, sowie Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SnR}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnR}$ (mit variablem Organorest R)^{12,15,25)} und einige spezielle Fälle^{14,25)}. Alle

⁷⁴⁾ W.P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, 1. Aufl., S. 7, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967.

Umsetzungen wurden offenbar unter recht milden Bedingungen durchgeführt, so daß die Produkte fast ausschließlich aus Sulfinaten bestanden. Die historische Arbeit von Frankland und Lawrance²⁾ weist aber schon darauf hin, daß auch andere Reaktionsprodukte mit höheren Oxydationsstufen des Schwefels auftreten können. Die folgenden Umsetzungen dienen dazu, die Variationsbreite dieser Reaktionen zu ermitteln und Parameter für die Entstehung bestimmter Verbindungstypen zu finden.

Tab. 15 (S. 56) und 16 (S. 60) geben einen Überblick über die erhaltenen Reaktionsprodukte. Wegen der Abhängigkeit vom Wassergehalt des Schwefeldioxids (vgl. ¹⁷⁾) wurde nach Umsetzungen mit wasserfreiem und wasserhaltigem SO_2 unterteilt. Da die Sulfinat bereits in früheren Kapiteln besprochen worden sind, ist in den Tabellen die jeweilige Stelle vermerkt. Sämtliche Reaktionen wurden im Einschlußrohr ohne organisches Lösungsmittel durchgeführt, da die SO_2 -Insertion beim Zinn infolge der geringeren Reaktivität der Sn-C- gegenüber der Pb-C-Bindung in Lösung nur sehr langsam verläuft¹²⁾: z.B. erfolgt in einer ätherischen Lösung, die die zwei- bis dreifache stöchiometrische Menge SO_2 enthält, bei -20° mit $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ keine Umsetzung.

6.2 Reaktionen mit wasserfreiem SO_2

Bei tiefen Temperaturen tritt nur mit $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ eine Umsetzung ein, die damit als reaktionsfähigste Verbindungen dieser Reihe angesehen werden müssen. Führt man die Reaktion im Einschlußrohr durch, so fallen die Produkte bereits rein an; die Umsetzung verläuft also sehr selektiv.

Bei Zimmertemperatur zeigt nur noch das $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ keine Reaktion. Bis auf $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ entsteht stets das Monosulfinat. Im Falle des

Tab. 15. Umsetzungen von Tetraorganozinnverbindungen mit wasserfreiem SO_2 bei verschiedenen Bedingungen.

Ausgangs- verb.	Reaktions- zeit (Tage)	Produkte	Ausb. (%)	Seite Smp.
<u>$T = -20^\circ$</u>				
Me_4Sn	2	$\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe}$	75	14
$\text{Ät}_4\text{Sn}$	1	$\text{Ät}_3\text{SnO}_2\text{SÄt}$	quant.	14
Pr_4Sn	2	keine Reaktion	-	
Bu_4Sn	2	keine Reaktion	-	
Bz_4Sn	1	$\text{Bz}_3\text{SnO}_2\text{SBz}$	10	14
Ph_4Sn	2	keine Reaktion	-	
<u>$T = +20^\circ$</u>				
Me_4Sn	1	$\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe},$ $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$	} 90	
$\text{Ät}_4\text{Sn}$	1	$\text{Ät}_3\text{SnO}_2\text{SÄt}$		14
Pr_4Sn	1	$\text{Pr}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPr})_2$	10	36
Bu_4Sn	2	$\text{Bu}_3\text{SnO}_2\text{SBu}$	quant.	14
Bz_4Sn	3	$\text{Bz}_3\text{SnO}_2\text{SBz}$	80	14
Ph_4Sn	2	keine Reaktion	-	
<u>$T = 60-70^\circ$</u>				
Me_4Sn	1	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$	quant.	bis 350° kein Smp.
$\text{Ät}_4\text{Sn}$	1	$(\text{Ät}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4,$ $\text{Ät}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SÄt})_2,$ $\text{Ät}_3\text{SnO}_2\text{SÄt}$	40 25 15	$>170^\circ$ z. 36 14
Bu_4Sn	2	Gemisch aus Sul- finat + Sulfat		
Bz_4Sn	1	$\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBz})_2$	95	36
Ph_4Sn	2	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	80	36

Tab. 15. (Fortsetzung)

Ausgangs- verb.	Reaktions- zeit (Tage)	Produkte	Ausb. (%)	Seite Smp.
$T = 90^{\circ}$				
$\text{Ät}_4\text{Sn}$	3	$\text{Ät}_2\text{SnSO}_4$	60	-
Pr_4Sn	3	Pr_2SnSO_4	7	-
Bu_4Sn ,	3-5	} nicht identifiz.		
Ph_4Sn	3-5			
		Gemische		

$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ überwiegt zwar das $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$; es macht sich aber bereits eine Parallelreaktion zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ bemerkbar.

Wendet man höhere Temperaturen ($60-70^{\circ}$) an, so verlaufen die Reaktionen vielfach uneinheitlich, und es treten neue Verbindungstypen auf. Beim Tetramethylstannan hat die Bildung des Bis(trimethylzinn)-sulfats die SO_2 -Einschiebung zum Monosulfinat vollständig verdrängt. Den unabhängigen Verlauf der Reaktionen erkennt man daran, daß $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ bei 60° kein weiteres SO_2 aufnimmt und unverändert wieder abgeschieden wird. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ bildet ein Gemisch aus Monosulfinat, Bis(sulfinat) und Bis(triäthylzinn)-sulfat, die infolge unterschiedlicher Löslichkeit getrennt werden können. Aus $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ und SO_2 entsteht wahrscheinlich ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch, aus dem sich aber wegen seiner zähen Konsistenz keine Komponente auskristallisieren läßt. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ reagieren glatt zu den entsprechenden Bis(sulfinaten), wobei beim Tetraphenylzinn eine Reaktionstemperatur von 75° zur Erhöhung der Ausbeute notwendig ist.

Bei hohen Temperaturen (90°) konnten nur $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4$ und $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SnSO}_4$ isoliert werden; in den übrigen Fällen tritt bereits Zersetzung und Bildung undefinierbarer Gemische ein. Unter

diesen Bedingungen wird also eine zweite Alkylgruppe abgespalten. Die Sulfinat sind schon in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich behandelt worden, daher seien im folgenden nur die neu dargestellten Sulfate kurz charakterisiert. Alle in Tab. 15 aufgeführten Bis(trialkylzinn)- und Dialkylzinn-sulfate sind farblose, kristalline, hochpolymere, thermisch sehr stabile (der niedrige Zersetzungspunkt des Bis(triäthylzinn)-sulfats dürfte auf Verunreinigung zurückzuführen sein) Feststoffe, die in Wasser leicht (Ausnahme: $(n-C_3H_7)_2SnSO_4$), in Alkohol etwas und in den übrigen organischen Solvenzien schwerlöslich sind. In wäßriger Lösung liegen wie bei den Sulfinaten entsprechend hydratisierte Alkylzinn-Kationen (vgl. S. 17, 21, 43) und Sulfat-Anionen vor.

Bis(trimethylzinn)-sulfat wurde bereits von Clark und Goel⁷⁵⁾ durch Umsetzung von $(CH_3)_3SnBr$ mit Ag_2SO_4 in Methanol dargestellt. Die Verbindung nimmt beim Stehenlassen an der Luft reversibel 4 Mol H_2O auf und geht in die wasserhaltige Form $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4 \cdot 4H_2O$ über, die sicherlich ionogen gebaut ist:



Die wäßrige Lösung reagiert infolge der geringen Basizität des Kations stark sauer ($V = 262$ l/Mol, $\Lambda = 260,5$ cm²/Mol·Ω bei 24°); in Alkohol ist die Leitfähigkeit dagegen gering ($V = 600,5$ l/Mol, $\Lambda = 21,3$ cm²/Mol·Ω bei 22°).

Bis(triäthylzinn)-sulfat läßt sich wegen seines ähnlichen Löslichkeitsverhaltens nicht quantitativ vom $(C_2H_5)_2Sn(O_2SC_2H_5)_2$ abtrennen. Die Verbindung wurde ebenfalls schon auf anderem Wege⁷⁶⁾ dar-

75) H.C.Clark und R.G.Goel, Inorg. Chem. 4, 1428 (1965).

76) G.S.Sasin und R.Sasin, J. org. Chem. 20, 387 (1955).

gestellt.

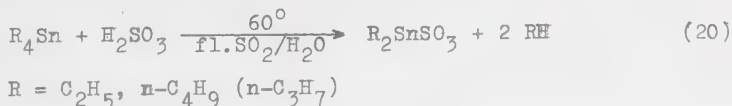
Diäthyl- und Di-n-propylzinn-sulfat waren bisher noch nicht bekannt und stellen wie die Bis(trialkylzinn)-sulfate sehr stabile, hochschmelzende Festkörper dar.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Bis(trialkylzinn)-sulfaten ist die Umsetzung von Bis(trialkylzinn)-oxiden mit Natriumhydrogensulfat⁷⁷⁾. Bis(tri-n-butylzinn)-sulfat wurde von Stapfer und Dworkin⁷⁸⁾ durch Oxydation von Bis(tri-n-butylzinn)-sulfid mit Perhydrol erhalten.

Dialkylzinn-sulfate gewinnt man durch Einwirkung von Ag_2SO_4 auf die entsprechenden Dialkylzinndihalogenide. Auf diese Weise stellen Clark und Goel⁶²⁾ erstmals Dimethylzinn-sulfat her.

6.3 Reaktionen mit wasserhaltigem SO_2

Bezüglich ihres Verhaltens gegenüber wasserhaltigem SO_2 bei 60° lassen sich die Tetraorganostannane in zwei Gruppen einteilen: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ reagieren genauso wie unter Wasserausschluß, während $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ als Hauptprodukt Sulfite liefern. Die Abspaltung von zwei Organorestern wird in der ersten Gruppe offenbar infolge induktiver und mesomerer Effekte (vgl. nächster Abschnitt) erschwert. Die Sulfitbildung ist eine typische Säurespaltung und wird durch die im Gleichgewicht vorliegende schweflige Säure verursacht¹⁷⁾:



77) M & T Chemicals, Dutch Patent Appl. 6.602.002 (1966).

78) C.H.Stapfer und R.D.Dworkin, Inorg. Chem. 9, 421 (1970).

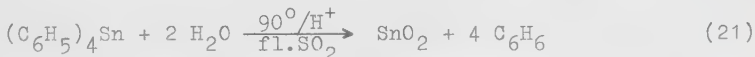
Tab. 16. Umsetzungen von Tetraorganozinnverbindungen mit wasserhaltigem SO_2 .

Ausgangs- verb.	Reaktions- zeit (Tage)	Produkte	Ausb. (%)	Seite Smp.
<u>T = 60°</u>				
Me_4Sn	1	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$	90	-
$\text{Ät}_4\text{Sn}$	1	$\text{Ät}_2\text{SnSO}_3$,	50	> 300° Z.
		$\text{Ät}_2\text{SnSO}_4$,	15	-
		$\text{Ät}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SÄt})_2$	20	36
Pr_4Sn	1	$(\text{Pr}_2\text{SnSO}_3$,	geringe	
		$\text{Pr}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPr})_2$ }	Mengen	
		Pr_2SnSO_4	7	-
Bu_4Sn	1	Bu_2SnSO_3 ,	15	204-205°
		$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBu})_2$,	3	36
		$\text{Bu}_3\text{SnO}_2\text{SBu}$	60-70	14
Bz_4Sn	1	$\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SBz})_2$	30	36
Ph_4Sn	1	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SPh})_2$	20	36
<u>T = 80-90°</u>				
$\text{Ät}_4\text{Sn}$	3	$\text{Ät}_2\text{SnSO}_3$,	} 75	
		$\text{Ät}_2\text{SnSO}_4$		
Bu_4Sn	2	Bu_2SnSO_4	40	> 300 ger. Zers.
Ph_4Sn	2	vollst. Abbau zu SnO_2	95	-

$(n-C_3H_7)_4Sn$ reagiert im Prinzip wie $(C_2H_5)_4Sn$ und $(n-C_4H_9)_4Sn$, jedoch konnte wegen der minimalen Ausbeuten nur das $(n-C_3H_7)_2SnSO_4$ analytisch gesichert werden.

Im Falle des $(C_2H_5)_4Sn$ und $(n-C_4H_9)_4Sn$ verlaufen die Umsetzungen bei 20° in gleicher Weise wie bei 60° , so daß auf eine systematische Untersuchung verzichtet wurde.

Recht verschieden verhalten sich die Tetraorganostannane bei 90° und langen Reaktionszeiten. $(C_2H_5)_4Sn$ geht überwiegend in ein Gemisch aus $(C_2H_5)_2SnSO_3$ und $(C_2H_5)_2SnSO_4$ über, während $(n-C_4H_9)_4Sn$ nur $(n-C_4H_9)_2SnSO_4$ als Hauptprodukt liefert. $(C_6H_5CH_2)_4Sn$ ergibt ein öliges Gemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte. Bei $(C_6H_5)_4Sn$ erfolgt dagegen unter diesen Bedingungen vollständiger Abbau zu SnO_2 vermutlich nach der Gleichung:



Die Dialkylzinn-sulfite sind thermisch und chemisch stabile, hochpolymere, in allen Solvenzien unlösliche Verbindungen und waren im Gegensatz zu den analogen Bleiverbindungen¹⁷⁾ bisher noch unbekannt.

Di-n-butylzinn-sulfat wurde von Stapfer und Dworkin⁷⁸⁾ durch Oxidation von Bis(chlordi-n-butylzinn)-sulfid mit Perhydrol erhalten und ist ebenfalls schwerlöslich.

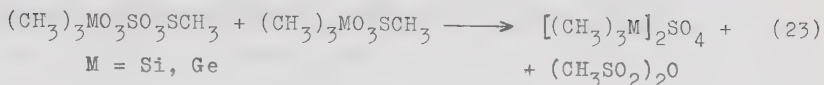
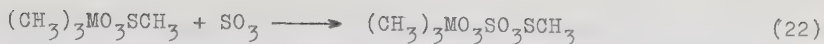
6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß die Variationsbreite im Verhalten der Tetraorganostannane gegenüber SO_2 wesentlich größer ist, als früher angenommen wurde. Zum Mechanismus der SO_2 -Einschiebung vgl. S. 15. Wie ein Vergleich der Dissoziationsenergien der Sn-C-Bindung in Tetraorganozinnverbindungen⁷⁴⁾ (CH_3-Sn : 52 ± 1 ,

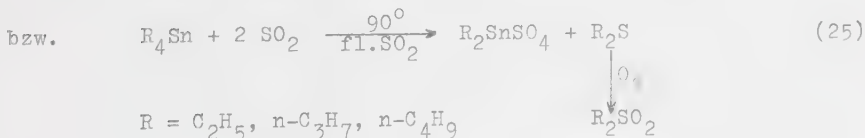
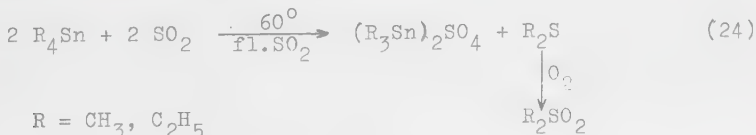
C_2H_5-Sn : 46 ± 2 , $n-C_3H_7-Sn$: 47 ± 2 , $n-C_4H_9-Sn$: 47 ± 2 und C_6H_5-Sn : 61 ± 2 Kcal/Mol) zeigt, ist zwar die geringe Reaktivität des $(C_6H_5)_4Sn$ bei tiefen Temperaturen zu erklären, nicht aber das Verhalten der höheren aliphatischen Organostannane. Bei diesen dürften vor allem sterische Gründe eine Rolle spielen. Die Zweitsubstitution ist offenbar nur im $(CH_3)_4Sn$ besonders erschwert, während sie in den übrigen Verbindungen durch die größere Polarität der Monosubstitutionsprodukte eher begünstigt wird: beim $(C_6H_5)_4Sn$ so stark, daß das Monosulfinat überhaupt nicht isolierbar ist. Die Sonderstellung des $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ läßt sich nicht allein auf den induktiven Effekt der Methylgruppen zurückführen, da dieser ja auch im $(CH_3)_4Sn$ selbst wirksam sein müßte. Mit dem reaktiveren SO_3 tritt dagegen Zweitsubstitution ein^{12,58}). Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich folgende Reihe mit abnehmender Reaktivität der Tetraorganostannane, R_4Sn , gegenüber SO_2 aufstellen:



Die Sonderstellung des Tetramethylzinns zeigt sich weiterhin in der quantitativen Bildung des Bis(trimethylzinn)-sulfats bei höheren Temperaturen. Dieses Verhalten ist zwar formal mit der Bildung von $[(CH_3)_3Si]_2SO_4$ und $[(CH_3)_3Ge]_2SO_4$ aus $(CH_3)_4Si$ bzw. $(CH_3)_4Ge$ mit SO_3 unter verschärften Bedingungen^{12,58}) zu vergleichen, jedoch liegt dort ein völlig anderer Mechanismus zugrunde, nämlich der Angriff eines SO_3 -Moleküls auf das Monosulfonat und die Weiterreaktion des entstehenden SO_2 -Addukts mit einem zweiten Molekül Monosulfonat unter gleichzeitiger "Symmetrisierung" zu den oben erwähnten Sulfaten und Methansulfonsäure-anhydrid:



Im Falle der SO_2 -Einschiebung muß aber zwangsläufig eine Oxydation des vierwertigen Schwefels zum sechswertigen erfolgen. Disproportionierung unter Bildung äquivalenter Mengen $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ ist auf Grund der quantitativen Ausbeute an Sulfat ausgeschlossen. Eine Sekundärreaktion des $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ ist aber wegen seines indifferenten Verhaltens gegenüber SO_2 und evtl. darin enthaltenem Sauerstoff unwahrscheinlich, so daß nur die Möglichkeit einer vom $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ausgehenden Parallelreaktion übrigbleibt, bei der das SO_2 selbst als Oxydationsmittel wirkt. Dasselbe Problem tritt auch bei der Bildung der Dialkylzinn-sulfate auf. Tatsächlich ist die Sulfatbildung stets von der Entstehung unangenehm riechender Nebenprodukte mit niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels begleitet, die nach dem Abtrennen der schwerlöslichen Hauptprodukte im Filtrat zurückbleiben. Da aber der Geruch von Thioäthern und Mercaptanen sehr intensiv ist, läßt sich daraus nicht auf die Menge der gebildeten Nebenprodukte schließen. Nach längerem Stehenlassen an der Luft können IR-spektroskopisch nur Sulfone nachgewiesen werden. Daraus ergibt sich folgender möglicher Reaktionsverlauf:



Das auffallendste Merkmal der Umsetzungen mit wasserhaltigem SO_2 ist, daß $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ nicht zur Bildung von Diorganozinn-sulfiten und -sulfaten befähigt sind. Eine Ursache dafür ist schwierig zu finden. Möglicherweise wird in diesen Tetraorganoverbindungen die Basizität des dem Zinn benachbarten C-Atoms durch induktive und mesomere Effekte so stark abgeschwächt, daß kein Proton mehr angelagert werden kann.

6.5 Schwingungs- und Mössbauerspektren der neu dargestellten Verbindungsklassen

Tab. 17 (S. 65) gibt einen Überblick über das Schwingungsspektrum der Bis(trialkylzinn)-sulfate, das im wesentlichen mit den Arbeiten von Clark und Goel⁷⁵⁾ bzw. Lohmann⁴⁴⁾ übereinstimmt.

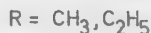
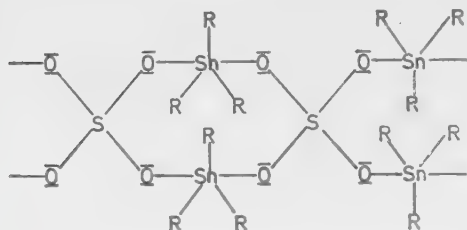
Das IR-Spektrum des $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ zeichnet sich durch seine große Einfachheit aus, die auf eine hohe Symmetrie hinweist. Die fehlende Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ und die Nichtexistenz der $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4)$ im IR-Spektrum zeigen, daß die T_d -Symmetrie erhalten bleibt. Das Auftreten mehrerer Banden im $\delta(\text{SO}_4)$ -Bereich ist eher auf einen Kristalleffekt ("low site symmetry")^{18,75)}, als auf eine intramolekulare Verzerrung der tetraedrischen Konfiguration⁷⁹⁾ zurückzuführen - eine Erscheinung, wie sie auch in Alkylbleisulfaten, ja sogar in PbSO_4 selbst, beobachtet wird¹⁸⁾. Die fehlende symmetrische Valenzabsorption im IR-Spektrum und die große thermische Stabilität der Verbindung deuten auf eine ionische Struktur aus planaren $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]^+$ -Kationen und SO_4^{2-} -Anionen hin. Dagegen spricht aber, daß es bisher selbst mit starken Lewis-Basen nicht

⁷⁵⁾ E. Hatanoto, J. Fujita, J. Tanaka und K. Hayashi, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4904 (1957).

Tab. 17. Schwingungsspektrum der Bis(trialkylzinn)-sulfate,
 $(R_3Sn)_2SO_4$ ($R = CH_3, C_2H_5$) (in cm^{-1}).

R = CH ₃		R = C ₂ H ₅	Zuordnung
IR	Raman	IR	
<u>KBr</u>	<u>Festk.</u>	<u>KBr</u>	
3010 ss	3015 ss	2993 m-s	} $\nu_{as}(C-H)$
-	-	2965 m	
2935 ss	2935 s-m	2945 m-s	} $\nu_s(C-H)$
-	-	2882 m	
1435 sss	1444 ss	1463 s	$\delta_{as}(CH_3)$
-	-	1425 ss	$\delta'(CH_2)$
1213 sch	1225 m-s	1380 ss	} $\delta_s(CH_3)$
1175 sch	-	-	
-	-	1200 s	$\omega(CH_2)$
1102 sst,b	-	1107 st	} $\nu_{as}(SO_4)$
-	-	1090 st	
-	988 m-s	-	$\nu_s(SO_4)$
790 st,b	-	-	$\rho(CH_3)/Sn$
<u>Nujol</u>		<u>Nujol</u>	
-	-	684 st	$\rho(CH_2)/Sn$
632 st	-	626 m	} $\delta_{as}(SO_4)$
600 m	-	602 sch	
557 st	567 m-s	534 m	$\nu_{as}(SnC_3)$
-	532 sst	-	$\nu_s(SnC_3)$
482 s	-	-	} $\delta_s(SO_4) ?$
451 m	-	-	
-	-	390 s,b	$\nu(Sn-O) ?$
-	-	284 s,b	$\delta(SnC_2)$
	161 m		$\delta(SnC_3)$

gelungen ist, ein wasserfreies Trimethylzinn-Kation zu isolieren (vgl. S. 19), sondern immer nur Donor-Akzeptor-Komplexe mit starker Deformation der T_d - bzw. O_h -Symmetrie des Anions erhalten wurden. Dieses Argument gilt sicher auch für das Bis(triäthylzinn)-sulfat. Daher kommt den Bis(trialkylzinn)-sulfaten, $(R_3Sn)_2SO_4$ ($R = CH_3, C_2H_5$), wahrscheinlich folgende hochpolymere Struktur zu:



Das Bis(tri-n-butylzinn)-sulfat scheint dagegen monomer zu sein⁸⁰⁾, wie sein niedriger Schmelzpunkt, die gute Löslichkeit und das Molekulargewicht zeigen.

Die wichtigsten Frequenzen der Dialkylzinn-sulfate sind in Tab. 18 (S. 67) zusammengestellt.

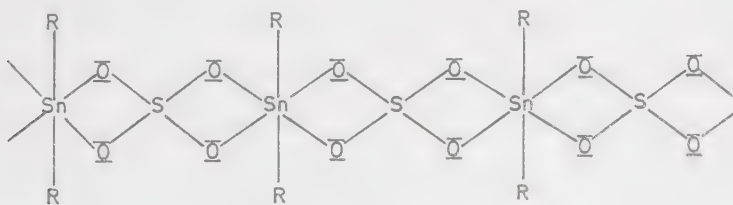
Das IR-Spektrum des Diäthylzinn-sulfats zeigt im Bereich der asymmetrischen SO_4 -Valenzschwingung nur eine starke Bande; Die T_d -Symmetrie des Anions bleibt also erhalten. Bei einer tetraedrischen Struktur des Moleküls würde das Sulfation nur zweizählig fungieren, seine Symmetrie also nach C_{2v} erniedrigt werden. Dabei müßte aber die dreifach entartete $\nu_{as}(SO_4)$ der Rasse F_2 in drei Absorptionen der Rassen $A_1 + E_1 + B_2$ aufspalten⁷⁹⁾, wie es z.B. im Dimethylzinn-chromat⁷⁵⁾ der Fall ist. Die beiden Banden im $\nu(SnO_2)$ -Bereich könnten wie beim Diäthylzinn-bis(äthansulfonat)

80) G.H.Stapfer, K.L.Leung und R.H.Berber, Inorg. Chem. 9, 970 (1970).

Tab. 18. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Dialkylzinn-sulfate, R_2SnSO_4 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$) (fest KBr).

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$	Zuordnung
1092 st, b	1104 st	1106 m	$\left. \begin{array}{l} \nu_{\text{as}}(\text{SO}_4) \\ \rho(\text{CH}_2)/\text{Sn} \end{array} \right\}$
-	1072 st	1072 m	
693 m	692 m	690 m, b	$\left. \begin{array}{l} \delta_{\text{as}}(\text{SO}_4) \\ ? \end{array} \right\}$
660 m	661 s	661 s	
611 sch	619 s	-	$\left. \begin{array}{l} \nu(\text{SnC}_2) \end{array} \right\}$
598 st	-	-	
-	596 s-m	597 st	
550 s	-	-	
487 s			

auf Rotationsisomere zurückzuführen sein (vgl. S. 45). Den besten Beweis gegen eine tetraedrische Struktur liefert das IR-Spektrum des Dimethylzinn-sulfats⁶²⁾. Wie beim Bis(trimethylzinn)-sulfat (vgl. S. 64) treten nur zwei SO_4 -Absorptionen bei 1095 und 670 cm^{-1} , sowie eine $\nu(\text{SnC}_2)$ bei 600 cm^{-1} auf. Damit kommt für das $(\text{CH}_3)_2\text{SnSO}_4$ und wahrscheinlich auch für die übrigen Dialkylzinn-sulfate nur eine oktaedrische Struktur in Frage:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$

Die Aufspaltung der $\nu_{as}(\text{SO}_4)$ in $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SnSO}_4$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnSO}_4$ könnte ganz allgemein auf eine Erniedrigung der T_d -Symmetrie nach C_{3v} mit einzähnigem Sulfato-Ligand deuten, was natürlich durch die Zusammensetzung dieser Verbindungen unmöglich ist. Vermutlich ist die scheinbare Abweichung von der tetraedrischen Symmetrie auf Kristalleffekte zurückzuführen^{18,75)}.

Die wichtigsten Frequenzen der Dialkylzinn-sulfite sind in Tab. 19 zusammengestellt. Der Zuordnung liegt eine Arbeit von Newman und Powell⁸¹⁾ über Sulfito-Komplexe zugrunde.

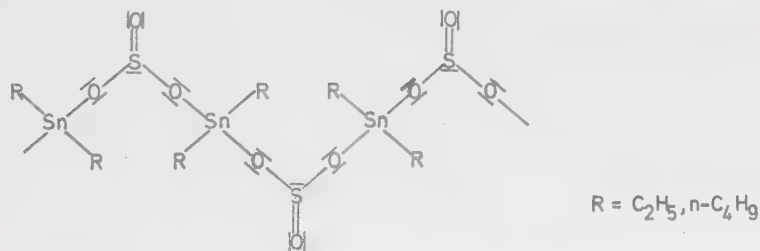
Tab. 19. IR-Spektren der Dialkylzinn-sulfite, R_2SnSO_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$) (fest KBr, in cm^{-1}).

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$	Zuordnung
980 sch	975 sch	Komb.-schwingung
880 st,b	898 st,b	} $\nu_{as} + \nu_s(\text{SO}_3)$
-	872 sst,b	
686 st	691 m	$\rho(\text{CH}_2)/\text{Sn}$
646 st,b	651 m	} $\delta_{as}(\text{SO}_3)$
-	638 m	
<u>Nujol</u>	605 s	} $\nu(\text{SnC}_2)$
549 m-st	-	
493 m	-	
440 m	445 s-m	$\delta_s(\text{SO}_3)$

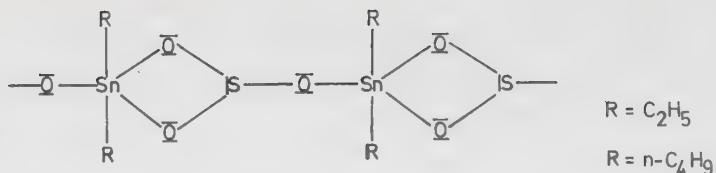
Die Sulfitogruppe besitzt die Lokalsymmetrie C_{3v} und läßt daher vier IR-aktive Valenz- und Deformationsschwingungen der Rassen

81) G.Newman und D.R.Powell, Spectrochim. Acta [London] 19, 213 (1963).

A_1 und E erwarten, die auch zwanglos zugeordnet werden können. ν_{as} und $\nu_s(SO_3)$ liegen sehr dicht zusammen und erscheinen daher meist als eine einzige breite Bande. Aus ihrer Lage geht hervor, daß das Sulfition über Sauerstoff verknüpft ist, da "S-Sulfite" bei höheren Frequenzen absorbieren⁸¹⁾. Die Schulter bei 980 cm^{-1} beobachtet man häufig in Sulfiten; sie dürfte als Kombinations-schwingung aufzufassen sein. Das Auftreten von zwei Absorptionen zwischen 550 und 490 cm^{-1} im IR-Spektrum des $(C_2H_5)_2SnSO_3$ weist auf eine gewinkelte Anordnung der R-Sn-R-Gruppe hin. Zur besonderen Problematik der Zuordnung der Sn-C-Valenzschwingungen in Butylzinnverbindungen vgl. S. 24. Damit ergäbe sich für die Dialkylzinn-sulfite, R_2SnSO_3 ($R = C_2H_5, n-C_4H_9$), folgende tetraedrische Struktur:



Vergleicht man aber hiermit die Verhältnisse bei den Dialkylzinn-sulfaten (S. 67) und Diäthylzinn-bis(äthansulfonat) (S. 45), so ist eine lineare Anordnung der R_2Sn -Gruppe nicht auszuschließen. Das Sulfition müßte dann als dreizähliger Ligand fungieren, wofür es in der Literatur noch kein Beispiel gibt; das Zinn besäße dann eine trigonal-bipyramidale Konfiguration:



Die Koordinationszahl fünf wird durch das Mössbauer-Spektrum des $(C_2H_5)_2SnSO_3$ gestützt (s. unten). Allerdings muß die R_2Sn -Gruppe wegen des relativ unsymmetrischen Liganden nicht unbedingt linear sein. Einen Hinweis, welche Struktur zu bevorzugen ist, könnte das IR-Spektrum des bisher unbekannten Dimethylzinn-sulfits geben.

Zur Bestimmung der Koordinationszahl wurde von jedem Verbindungstyp ein Mössbauer-Spektrum aufgenommen.

Tab. 20. Mössbauerdaten von Alkylzinn-sulfaten und -sulfiten
 $(\Delta E$ und δ in mm/s gegen SnO_2 bei $77^\circ K$).

Verbindung	ΔE	δ	ρ
$[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$	4,09	1,36	3,01
$(C_2H_5)_2SnSO_4$	5,03	1,74	2,89
$(C_2H_5)_2SnSO_3$	4,40	1,59	2,77

In allen drei Fällen deuten die ρ -Werte auf fünffache oder höhere Koordination hin, was mit den IR-Spektren in Einklang steht. Die Daten für $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$ stimmen mit den von Stapfer, Leung und Herber⁸⁰⁾ angegebenen überein. $(C_2H_5)_2SnSO_4$ zeigt ähnliche Werte wie $(CH_3)_2SnSO_4$ ⁶⁵⁾ ($\Delta E = 5,003$ mm/s, $\delta = 1,611$ mm/s gegen SnO_2 , $\rho = 3,11$).

7 Vergleich der beschriebenen Strukturtypen und Ableitung einer Beziehung zwischen SO_2 -Bindungswinkel und Frequenzdifferenz der SO_2 -Valenzschwingungen in Sulfinato-Komplexen

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen umfassen sämtliche Koordinationszahlen des Zinns, wie aus Tab. 21 hervorgeht. Eine Zusammenstellung aller bekannten Strukturtypen und Konfigurationen von Zinnverbindungen findet man in ⁸²⁾.

Tab. 21. Koordinationszahlen der Organozinn-sulfinate, -sulfite und -sulfate.

Koord.-z.	Typ	Konfiguration	Hybridisierung
3	$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_2$	ψ -tetraedrisch	sp^3
4	R_2SnSO_3	tetraedrisch ?	sp^3
5	$\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}'$	trigonal-bipyramidal	sp^3d
	$(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$	" "	"
	R_2SnSO_3	" " ?	"
6	$\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_2$	oktaedrisch	sp^3d^2
	R_2SnSO_4	"	"
	$\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR}')_4$	"	"
	$\text{RSn}(\text{O}_2\text{SR}')_3$	" ?	"
7 ?	$\text{RSn}(\text{O}_2\text{SR}')_3$	?	sp^3d^3

Die siebenfache Koordination ist noch nicht gesichert (vgl. S. 50); eine achtfache Koordination im Gegensatz zum Zirkon⁶⁹⁾ unbekannt. Sämtliche Sulfinato-Komplexe des Zinns - wie auch der übrigen Hauptgruppenmetalle - gehören dem O-Typ an. Nach dem Konzept der

82) R.Okawara und M.Wada, Adv. Organometal. Chem. 5, 137 (1967).

harten und weichen Säuren und Basen von Pearson⁸³⁾ kann der Sulfinato-Ligand sowohl "hart" über den Sauerstoff, als auch "weich" über den Schwefel gebunden sein¹⁾. Die O-Koordination wird von Metallen mit hoher Oxydationsstufe und geringer Polarisierbarkeit bevorzugt, während Metalle in niedrigen Oxydationsstufen (Übergangsmetalle) mit besetzten äußeren Orbitalen und großem Ionenradius den S-Typ annehmen. Begünstigt wird die S-Koordination durch Liganden mit guten π -Akzeptoreigenschaften. Durch geeignete Wahl solcher Liganden kann man sogar harte Metalle in S-Sulfinate überführen, wie das Beispiel des $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SO}_2\text{R}]^{3-}$ zeigt¹⁾. Ob ein solcher Effekt auch bei den Zinnsulfinate auftreten kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Die Organozinn(IV)-sulfinate mit gleichem Rest R am Zinn und Schwefel lassen sich durch die allgemeine Formel $\text{R}_x\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_{4-x}$ ($3 \geq x \geq 0$) darstellen. Einen interessanten Zusammenhang mit der Anzahl der gebundenen SO_2 -Moleküle liefern die IR-Spektren der aromatischen Sulfinate ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; Abb. 8 - 11). Ein Vergleich mit dem unsubstituierten $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ (Abb. 7) zeigt nämlich eine charakteristische Abhängigkeit der Absorptionen $\nu(\text{C}-\text{C})$ und $\nu(\text{CH})$ (nach Whiffen³²⁾) von der Stellung der Phenylreste und dem Substitutionsgrad $4 - x$ (vgl. Tab. 22, S. 75). Die Intensitäten der Schwingung $\nu(\text{C}-\text{C})$ ändern sich zwar auch mit zunehmendem x in einheitlicher Folge, jedoch ist hier eine eindeutige Interpretierung wegen der Überlagerung mit der X-Sensitiven $\nu(\text{C}_6\text{H}_5-\text{S})$ nicht möglich.

83) R.G.Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963); Science [Washington] 151, 172 (1966),

Abb. 7 - 11. IR-Spektren der Verbindungen $(C_6H_5)_xSn(O_2SC_6H_5)_{4-x}$ ($4 \geq x \geq 0$) im Bereich von $4000 - 670 \text{ cm}^{-1}$ (fest KBr).

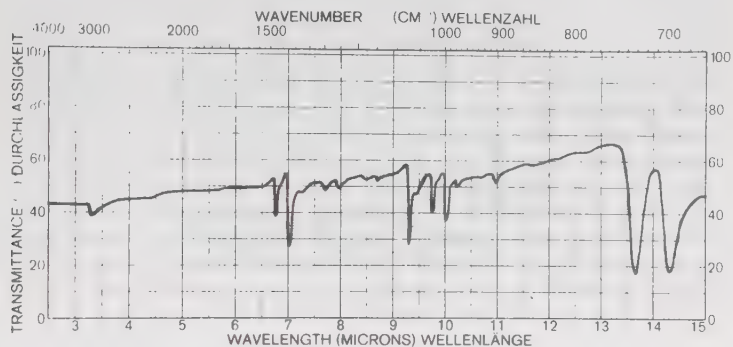


Abb. 7. $x = 4: (C_6H_5)_4Sn$

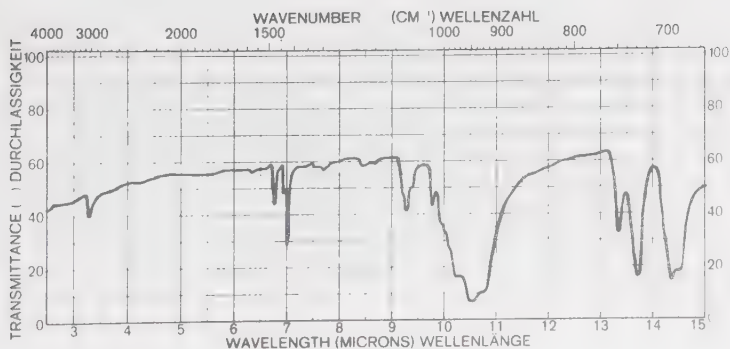


Abb. 8. $x = 3: \alpha-(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$

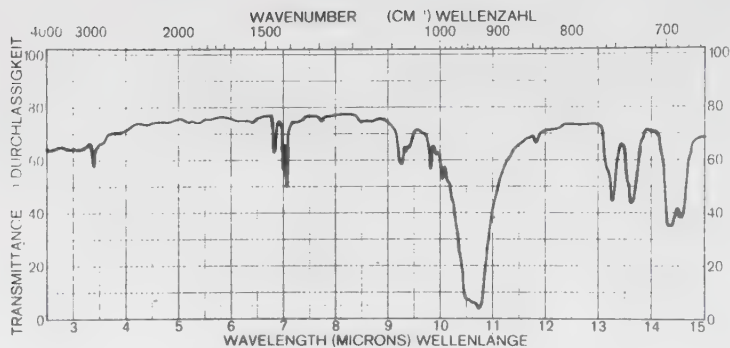


Abb. 9. $x = 2$: $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$

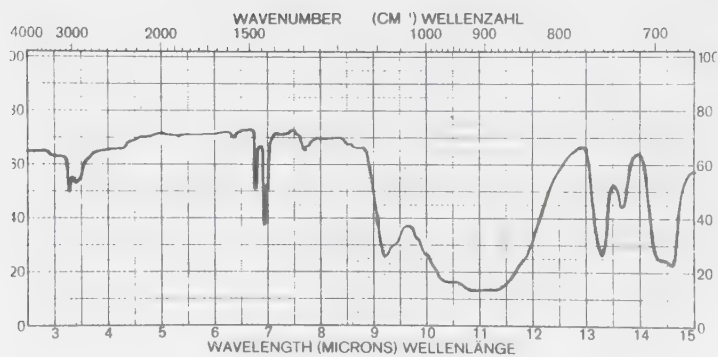


Abb. 10. $x = 1$: $C_6H_5Sn(O_2SC_6H_5)_3$

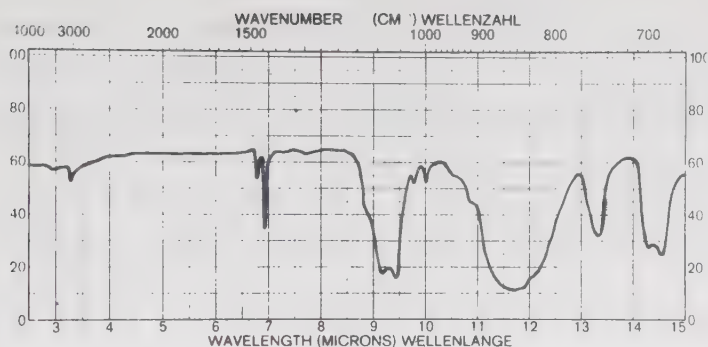


Abb. 11. $x = 0$: $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_4$

Tab. 22. IR-Frequenzen n und f (in cm^{-1}) der Verbindungsreihe $(\text{C}_6\text{H}_5)_x\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_{4-x}$ ($4 \geq x \geq 0$) mit Intensitätsverhältnissen. Die Indizes zeigen die Bindung des Phenylrestes an. Die Werte für $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ stammen von Poller^{49),} die der Sulfinate aus eigenen Messungen.

x	n_S	n_{Sn}	Int.-v. n_S/n_{Sn}	f_S	f_{Sn}	Int.-v. f_S/f_{Sn}
4	-	1424	0	-	736	0
3	1446	1433	< 1	750	731	1 : 3
2	1443	1429	≈ 1	756	736	1 : 1
1	1446	1434	> 1	755	734	3 : 1
0	1445	-	(∞)	752	-	(∞)

Obwohl ν und ν nicht zu den X-sensitiven Schwingungen gehören, zeigen sie doch eine deutliche Substituentenabhängigkeit, und zwar absorbieren die an das Zinnatom gebundenen Phenylreste bei niedrigeren Frequenzen als diejenigen am Schwefel. Das Intensitätsverhältnis der Banden ändert sich gesetzmäßig mit der jeweiligen Verteilung der Aromaten auf das S- und Sn-Atom, im Falle der $\nu(\text{CH})$ ν sogar fast exakt in der erwarteten Proportion.

Allerdings läßt sich die hier gemachte Beobachtung nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen, da die Intensität einer Absorption nicht ausschließlich von der Anzahl der sie verursachenden Bindungen im Molekül abhängt.

Wie aus der Untersuchung einer Vielzahl von Sulfinato-Komplexen¹⁾ hervorgeht, besteht zwischen dem O-S-O-Bindungswinkel und der Frequenzdifferenz der SO_2 -Valenzschwingungen eine empirische Beziehung. Es wurde stets beobachtet, daß einem großen Bindungswinkel (z.B. in SO_2 und Sulfonen) eine große Frequenzdifferenz entspricht und umgekehrt. Die Aufgabe bestand nun darin, diese Abhängigkeit theoretisch zu untermauern. Derartige Versuche wurden bereits von Robinson⁸⁴⁾ an verschiedenen Sulfonylverbindungen unternommen, wobei er eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Bindungswinkels von der mittleren S-O-Valenzfrequenz feststellte. Wie aus den folgenden, unabhängig von diesem Autor durchgeführten, Berechnungen hervorgeht, genügt schon der einfache Ansatz eines symmetrischen, gewinkelten Dreimassenmodells⁸⁵⁾, um recht brauch-

84) E.A.Robinson, Canad. J. Chem. 39, 247 (1961); R.J.Gillespie und E.A.Robinson, Canad. J. Chem. 41, 2074 (1963).

85) K.W.F.Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband 1931 - 1937, S. 64, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1938.

bare Ergebnisse zu erzielen. Voraussetzung ist natürlich, daß die C_{2v} -Lokalsymmetrie erhalten bleibt, was im SO_2 selbst und in der freien RSO_2 -Gruppe, sowie in den Sulfinato-S- und -O,O'-Komplexen, nicht aber in den O- und O,S-Typen, der Fall ist. Der Einfluß des Substituenten am S-Atom wird durch die unterschiedliche Lage der $\delta(SO_2)$ kompensiert; die Störung des Zentralions ist wegen seiner großen Masse zu vernachlässigen.

Für ein symmetrisches, gewinkeltes Molekül oder eine Atomgruppe der allgemeinen Form



bestehen zwischen den Frequenzen der Valenz- und Deformations-schwingungen, dem Bindungswinkel und den Kraftkonstanten folgende Beziehungen:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = f(\mu_a + 2\mu_b \cos^2 \alpha) + 2 \cdot d(\mu_a + 2\mu_b \sin^2 \alpha) \quad (26)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = 2f \cdot d(\mu_a^2 + 2\mu_a \mu_b) \quad (27)$$

$$\lambda_3 = f(\mu_a + 2\mu_b \sin^2 \alpha) \quad (28)$$

Hierbei ist:

$$\lambda = 0,588 \cdot 851 \cdot \left(\frac{\nu}{10^3} \right)^2 \quad (\nu \dots \text{Wellenzahl}) \quad (29)$$

$$\lambda_1 \triangleq \nu_s(BA_2); \quad \lambda_2 \triangleq \delta(BA_2); \quad \lambda_3 \triangleq \nu_{as}(BA_2)$$

$2\alpha \dots$ Bindungswinkel ABA

$$\mu = \frac{1}{m} \dots \text{reduzierte}$$

$f \dots$ Valenzkraftkonstante

Masse

$d \dots$ Deformationskraftkonstante

$$m_a, m_b \dots \text{Massenzahl}$$

von A und B

Durch den Umrechnungsfaktor (Gl. 29) erhält man f und d in der Dimension $[m\text{dyn}/\text{\AA}]$.

Da die Größen λ und μ bekannt sind, reduziert sich das Problem auf die Lösung von drei Gleichungen mit drei Unbekannten. Auflösen von Gl.(28) nach $\sin^2 \alpha$ ergibt:

$$\sin^2 \alpha = \frac{\lambda_3 - \mu_a f}{2\mu_b f} \quad (30)$$

d erhält man durch Umformen von Gl. (27):

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2f(\mu_a^2 + 2\mu_a \mu_b)} \quad (31)$$

Einsetzen von (30) und (31) in (26) ergibt schließlich eine Gleichung 3. Grades, die nur noch f als Unbekannte enthält und die allgemeine Form

$$f^3 - af^2 + b = 0 \quad (32)$$

besitzt, wobei die Konstanten a und b mit den gegebenen Parametern wie folgt zusammenhängen:

$$a = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{2(\mu_a + \mu_b)} \quad (33)$$

$$b = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{2(\mu_a + \mu_b)(\mu_a^2 + 2\mu_a \mu_b)} \quad (34)$$

Die Lösung der Gleichung (32) erfolgt am einfachsten durch Einsetzen eines f-Wertes der erwarteten Größenordnung und Anwenden der Newtonschen Näherung

$$f_1 = f_0 - \frac{y(f_0)}{y'(f_0)}, \quad (35)$$

wobei f_1 im allgemeinen einen genaueren Wert ergibt.

Die beiden anderen Wurzeln sind zwar auch reell (casus irreducibilis), haben aber keine physikalische Bedeutung (entweder $\alpha < 0$ oder $\sin \alpha > 1$). α und d werden aus den Gleichungen (30) und (31) berechnet.

Nach Siebert⁸⁶⁾ ergibt sich der Bindungsgrad N einer beliebigen Bindung aus der Beziehung:

$$N = \frac{r_n \cdot f_n}{r_1 \cdot f_1} \quad (35)$$

r_n, f_n ... Bindungslänge und Kraftkonstante der betr. Bindung

r_1, f_1 ... Bindungslänge und Kraftkonstante der entsprechenden Einfachbindung

r_1 und f_1 lassen sich aus weiteren empirischen Regeln bestimmen. Da r_n meist nicht bekannt ist, können folgende Näherungen benutzt werden:

$$\text{für } N > 1,5 \quad N = 0,69 \cdot \frac{f_n}{f_1} + 0,37 \quad (37)$$

$$\text{für } N < 1,5 \quad N \approx \frac{f_n}{f_1} \quad (38)$$

Im ersten Fall läßt sich aber die Bindungslänge näherungsweise ermitteln:

$$r_n = r_1 \cdot \frac{0,69 N}{N - 0,37} \quad [Å] \quad (N > 1,5) \quad (39)$$

Auf die SO_2 -Gruppe



86) H.Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

angewendet, ergeben sich durch Einsetzen der jeweiligen Konstanten folgende Beziehungen:

$$\sin^2 \alpha = \frac{\lambda_3 - 0,062504 \cdot f}{0,062376 \cdot f} \quad (30')$$

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{0,0156116 \cdot f} \quad (31')$$

$$a = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{0,187384} \quad (33')$$

$$b = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{0,00146268} \quad (34')$$

Für die Siebertschen Gleichungen erhält man mit $f_1 = 4,267 \text{ mdyn/\AA}$ und $r_1 = 1,701 \text{ \AA}$ (S-O-Einfachbindung):

$$N > 1,5: \quad N = 0,162 \cdot f_n + 0,37 \quad (37')$$

$$N < 1,5: \quad N \approx \frac{f_n}{4,267} \quad (38')$$

$$r_n = 1,701 \cdot \frac{0,69 \cdot N}{N - 0,37} \quad [\text{\AA}] \quad (\text{für } N > 1,5) \quad (39')$$

Mit Hilfe der vorstehenden Beziehungen wurden die Parameter von SO_2 , Dimethylsulfon und einiger Sulfinat berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 23 (S. 81) und Abb. 12 - 14 (S. 82 - 83) zusammengestellt. Da der nach diesem Verfahren berechnete Valenzwinkel für SO_2 um 2,3 % höher als der experimentell bestimmte ($119,5^\circ$) liegt⁸⁷⁾, wurden sämtliche berechneten Werte um diesen Betrag korrigiert.

87) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, S. M73, London: The Chemical Society, 1958.

Tab. 23. Kraftkonstanten und Bindungswinkel der SO_2 -Gruppe
(ν in cm^{-1} , f und d in $\text{mdyn}/\text{\AA}$, r_n in $\text{\AA}$).

Verbindung	ν_1	ν_2	ν_3	$\Delta\nu$	Literatur
$\text{SO}_2(\text{gasf.})$	1151	518	1362	211	86)
$[\text{p-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$	1195	576	1418	223	89)
$[\text{PhSO}_2]^- (\text{Lsg. H}_2\text{O})$	963	576	1012	49	31) u. eig. M.
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	1137	501	1296	159	90)
$\text{ToS}(\text{O}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5$	1045	577	1207	162	33)
$\beta\text{-Ph}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	930	574	976	46	eigene Mess.
$\text{Ph}_3\text{PbO}_2\text{SPh}$	942	571	982	40	"
$\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe}$	945	525	993	48	"

Verbindung	f	d	2α		N	r_n
			ber.	korr.		
$\text{SO}_2(\text{gasf.})$	9,90	0,80	122,4	119,5	1,97	1,44
$[\text{p-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$	10,68	0,98	123,3	120,5	2,10	1,42
$[\text{PhSO}_2]^- (\text{Lsg. H}_2\text{O})$	5,92	1,15	105,1	102,7	1,39	-
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	9,24	0,78	115,4	112,8	1,86	1,46
$\text{ToS}(\text{O}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5$	7,86	1,03	119,7	117,0	1,64	1,51
$\beta\text{-Ph}_3\text{SnO}_2\text{SPh}$	5,49	1,15	105,8	103,4	1,29	-
$\text{Ph}_3\text{PbO}_2\text{SPh}$	5,60	1,15	104,2	101,8	1,31	-
$\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SMe}$	5,74	0,95	103,7	101,3	1,35	-

88) K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 1. Aufl., S. 83, J.Wiley & Sons, Inc., New York - London, 1963.

89) E.Lindner und H.Weber, Chem. Ber. 101, 2832 (1968).

90) R.D.McLachlan und V.B.Carter, Spectrochim. Acta [London] 26A, 1121 (1970).

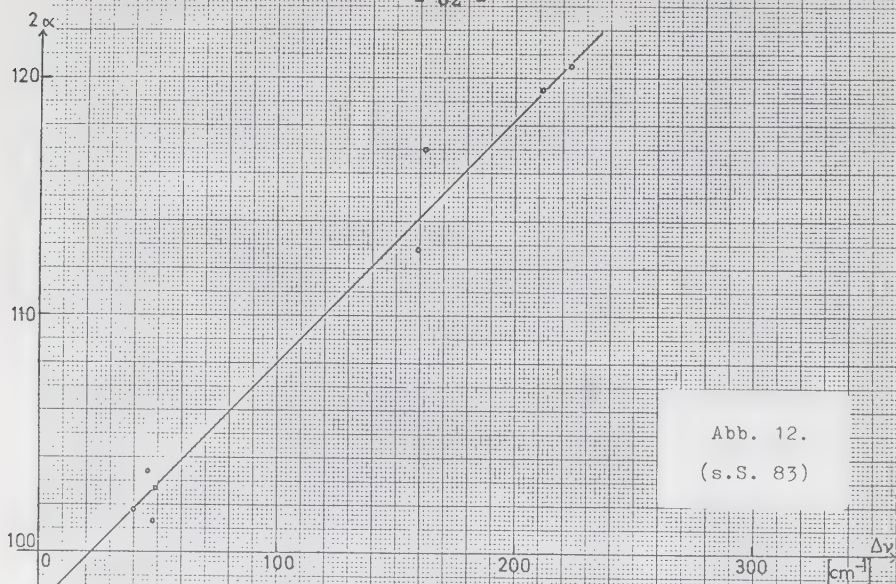


Abb. 12.
(s.s. 83)

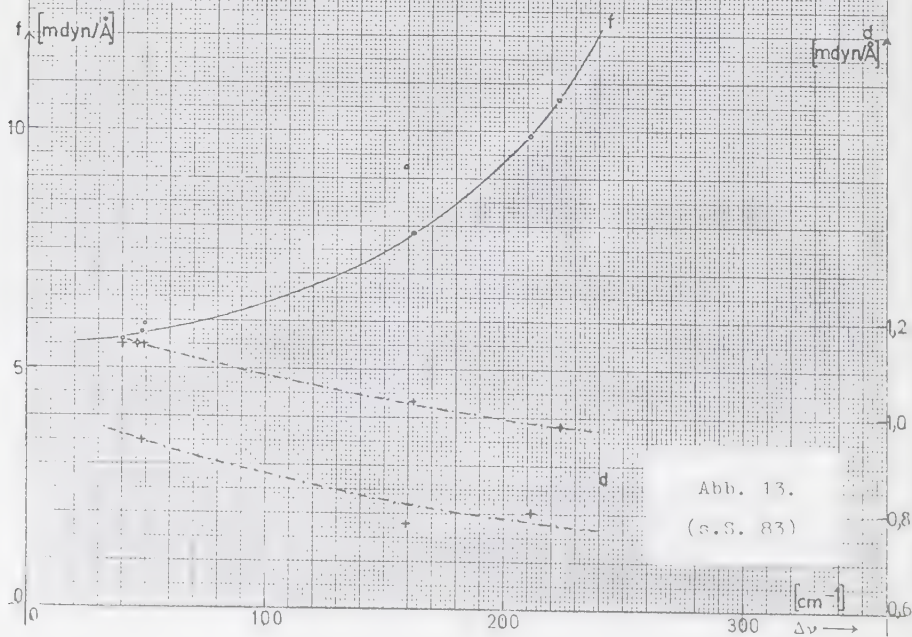
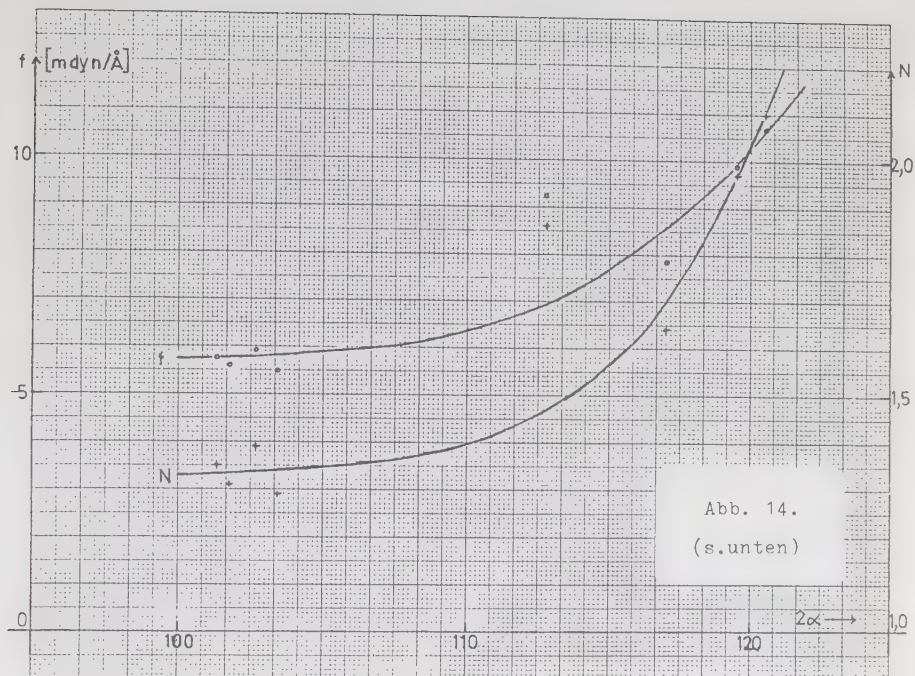


Abb. 13.
(s.s. 83)



Legende zu Abb. 12 - 14.

Abb. 12. Abhängigkeit des korr. Bindungswinkels von der Frequenzdifferenz.

Abb. 13. Abhängigkeit der Kraftkonstanten f und d von der Frequenzdifferenz.

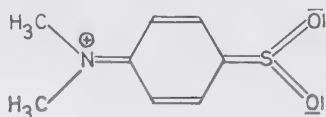
Abb. 14. Abhängigkeit der Valenzkraftkonstante und des Bindungsgrades vom Bindungswinkel.

Trägt man die korrigierten Bindungswinkel 2α gegen $\Delta\nu$ auf, so liegen die Werte annähernd auf einer Geraden, d.h. zwischen dem SO_2 -Valenzwinkel in Sulfinaten und Sulfonen und der Frequenzdifferenz

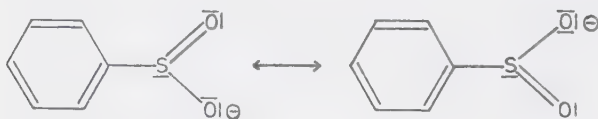
der Valenzschwingungen besteht eine lineare Beziehung, die sich in folgende Gleichung fassen läßt:

$$\bar{\nu} = 0,1 x + 98 \quad (y = 2\alpha, x = \Delta\nu) \quad (40)$$

Im p-Dimethylamino-benzolsulfonyl-Kation⁸⁹⁾



sollte das S-Atom wie im freien SO_2 sp^2 -hybridisiert sein und damit der Bindungswinkel annähernd 120° und der Bindungsgrad ≈ 2 betragen. Die gefundenen Werte von $120,5^\circ$ und 2,1 bestätigen diese Überlegung. Der berechnete Bindungsgrad 1,39 für das Benzolsulfinat-Anion stimmt ebenfalls mit dem auf Grund der gleichwertigen mesomeren Formen



zu erwartenden Wert 1,5 gut überein. Mesomere Formen, an denen der aromatische Rest beteiligt ist, sind wegen des nichtebenen Baus des Anions unwahrscheinlich. Durch die starke Abstoßung der freien Elektronenpaare an den O-Atomen ist der Bindungswinkel in Dimethylsulfon und dem S-Sulfinat $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5$ größer als im regulären Tetraeder. In S-Sulfinaten bestehen starke

π -Wechselwirkungen mit dem Metall⁹¹⁾, daher ist der Bindungsgrad $N < 2$ und geringer als in den Sulfonen. Umgekehrt nimmt der Winkel in den Sulfinato-O,O'-Komplexen durch die Koordination über beide O-Atome und die Wirkung des freien Elektronenpaares am Schwefel ab. Durch die Übertragung von Elektronendichte in freie Orbitale des Metalls wird der Bindungsgrad kleiner als im Sulfinat-Anion. Die größte Abweichung von der berechneten Kurve zeigt das Dimethylsulfon, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß es als einzige Verbindung dieser Reihe zwei organische Reste am Schwefel trägt, deren Masse der des Sauerstoffs ähnlich ist.

Valenzkraftkonstante f und Bindungsgrad N sind ebenfalls gesetzmäßig von der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ abhängig und wachsen mit zunehmendem Bindungswinkel stark an, während die Deformationskraftkonstante d abnimmt. Wie die Ergebnisse zeigen, wird d von allen berechneten Parametern am stärksten durch den Rest R am S-Atom beeinflusst, was sich auch durch die unterschiedliche Lage der $\delta(\text{SO}_2)$ bemerkbar macht. Der Einfluß der Methylgruppe ist recht gering, da die $\delta(\text{SO}_2)$ - und d -Werte der Methansulfinate und -sulfone mit denen des freien SO_2 übereinstimmen. Die Differenz der d -Werte von aliphatischen und aromatischen Sulfinaten beträgt unabhängig von Bindungstyp und Valenzwinkel etwa $0,2 \text{ mdyn/\AA}$.

Wenn auch die hier dargelegten Ergebnisse noch nicht den Anspruch auf eine fundierte Theorie erheben können, stellen sie doch einen ersten brauchbaren Ansatz dar. Zum weiteren Ausbau ist die Untersuchung einer größeren Anzahl Verbindungen unbedingt erforderlich.

91) J.P.Bibler und A.Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 88, 4862 (1966);

E.Lindner, H.Weber und G.Vitzthum, J. Organometal. Chem.

13, 431 (1968).

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik:

Die Umsetzungen der Organozinnhalogenide mit Natrium-organosulfonaten werden in Schlenkrohren durchgeführt. Strenger Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist wegen der geringen Oxydations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Produkte nicht erforderlich; es empfiehlt sich aber, unter Schutzgasatmosphäre (N_2) zu arbeiten, um eventuelle Nebenreaktionen von vornherein zu vermeiden. Für die Reaktionen in flüssigem SO_2 sind dickwandige Einschlußrohre (2 mm) von etwa 50 ml Inhalt zweckmäßig.

Wasserfreies SO_2 gewinnt man im allgemeinen durch Vorkondensieren in ein mit P_4O_{10} und Glaswolle gefülltes Schlenkrohr unter Trockeneis-Kühlung¹²⁾. Da - wie oben erwähnt - extremer Feuchtigkeitsausschluß nicht notwendig ist, wurde das Verfahren folgendermaßen vereinfacht: Das der Stahlflasche entnommene SO_2 wird zunächst zur Entfernung von SO_3 durch zwei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 geleitet¹²⁾, strömt dann zum Trocknen durch zwei U-Rohre mit P_4O_{10} und wird schließlich über einen Rechen in die mit flüssiger Luft gekühlten Einschlußrohre kondensiert. Zwischen die U-Rohre und den Rechen ist zur Vermeidung örtlichen Überdrucks ein Quecksilberventil geschaltet. Das Kondensieren kann durch Anlegen eines geringen Vakuums erleichtert werden (Vorsicht, die Schwefelsäure schäumt stark auf!).

¹²⁾ H. Franz, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1968.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien:

Die käuflichen Sulfinat $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ und $\text{Na}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (Fluka AG) werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Natrium-methansulfinat erhält man durch Reduktion von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit Zinkstaub und Umsetzen des Zinksalzes mit Na_2CO_3 ⁹³⁾.

Tetra-n-butylzinn, Tetraphenylzinn und Triphenylzinnechlorid sind ein Geschenk der Farbwerke Hoechst AG; Tetraphenylblei und Triphenylbleichlorid wurden freundlicherweise von der Firma "Deutsche Advance Produktion GmbH" zur Verfügung gestellt.

Die Tetraalkylstannane $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ⁹⁴⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ⁹⁵⁾, $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ ⁹⁶⁾ und Tetrabenzylzinn⁹⁷⁾ stellt man durch Grignard-Reaktion des betreffenden Alkylmagnesiumhalogenide mit SnCl_4 dar, wobei das Verfahren zur Erzielung einer optimalen Ausbeute bei jeder Verbindung entsprechend modifiziert werden muß. Im Falle des Tetra-n-propylzinns⁹⁶⁾ wenden die Autoren einen Überschuß von SnCl_4 an. Diese Methode ist aber nicht zu empfehlen, da sie ein stark halogenidhaltiges Produkt liefert, was für die geringen Ausbeuten bei der SO_2 -Einschiebung verantwortlich ist und wahrscheinlich die Isolierung des Monosulfinats verhindert.

Die Organozinnhalogenide $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ erhält man mit Hilfe der Kozeschkow-Reaktion^{60,98)}

93) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX, 4. Aufl., S. 292, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.

94) W.F.Edgell und C.H.Ward, J. Amer. chem. Soc. 76, 1169 (1954).

95) G.J.M.van der Kerk und J.G.A.Luijten, Org. Synth. 36, 86 (1961).

96) G.S.Sasin, A.L.Borror und R.Sasin, J. org. Chem. 23, 1366 (1958).

97) T.A.Smith und F.S.Kipping, J. chem. Soc. [London] 101, 2553 (1912).

98) H.Gilman und L.A.Gist, J. org. Chem. 22, 368 (1957).

aus SnCl_4 und der entsprechenden Menge Tetraorganostannan.

Diphenylbleidichlorid entsteht bei der Säurespaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ mit trockenem HCl -Gas⁹⁹⁾.

3. Bemerkungen zu den Analysen:

Zur Bestimmung der Metalle, des Schwefels und des Chlors werden die Substanzen im allgemeinen in der Parrbombe aufgeschlossen.

Zinn wird jodometrisch nach Farnsworth und Pekola¹⁰⁰⁾ bestimmt; die gravimetrische Analyse als SnO_2 ist nicht zu empfehlen.

Blei läßt sich komplexometrisch (Titriplex III, Merck) oder gravimetrisch als PbSO_4 bestimmen.

Schwefel wird als BaSO_4 gefällt und ausgewogen.

Die Chloranalysen werden potentiometrisch mit 0,1 n- AgNO_3 durchgeführt.

Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ermittelt man durch Verbrennungsanalyse.

4. Bemerkungen zu den Messungen:

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl -Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich ($< 700 \text{ cm}^{-1}$) wurde eine CsJ -Austauschoptik verwendet. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein CODERG-Spektrometer Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser.

Die Mössbauer-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Frieske und Höpfner (PHT 800 A) im Multiscaler-Betrieb vermessen. Die Temperatur der Quelle (^{119}Sn in Mg_2Sn) betrug bei allen Messungen 295°K , die Absorbertemperatur 77°K .

99) H.F.Holtzclaw, Jr., Inorg. Synth. 8, 57 (1966).

100) F.Farnsworth und J.Pekola, Anal. Chem. 31, 410 (1959).

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät C-60 H der Firma JEOL bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als Standard aufgenommen. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe der Seitenbandentechnik (Modulationsfrequenz 60 Hz).

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B-Quelle, 70 eV, Direkteinlaß, Quellentemperatur 180°).

Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Zelle von ca. 20 ml Inhalt mit zwei Platinelektroden (Widerstandskapazität $C = 0,46 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt. Die Messung des Widerstands erfolgte mit einem Konduktometer der Firma Lautenschläger, München, bei einer Frequenz von 50 Hz.

Zur Molekulargewichtsbestimmung diente die osmometrische Methode (301 A Vapor Pressure Osmometer der Firma Hewlett-Packard), sowie im Falle des Trimethylzinn-methansulfinate die Messung der Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers.

1 Zinn(II)-sulfinate

1.1 Darstellung von Zinn(II)-benzol- und -p-toluolsulfinat

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Äthanol gelöst und mit der äquivalenten Menge Natrium-organosulfinat einen Tag bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren umgesetzt. Man filtriert ab (G 3), wäscht gründlich mit Alkohol und anschließend mit Wasser und trocknet über P_4O_{10} .

1.1.1 $\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$

Ansatz: 2,25 g (10 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

3,3 g (20 mmol) $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$

Ausbeute: 3,8 g $\hat{=}$ 95 %

$C_{12}H_{10}O_4S_2Sn$ (401,03)

ber. C 35,94 H 2,51 S 15,99 Sn 29,60

gef. C 36,01 H 2,54 S 16,08 Sn 29,45

1.1.2 $Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_2$

Ansatz: 2,25 g (10 mMol) $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$

3,6 g (20 mMol) $Na(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ausbeute: 4,2 g $\hat{=}$ 98 %

$C_{14}H_{14}O_4S_2Sn$ (429,08)

ber. C 39,19 H 3,29 S 14,95 Sn 27,66

gef. C 37,41 H 3,25 S 14,22 Sn 29,10

1.2 Darstellung von Blei(II)-benzol- und -p-toluolsulfonat

Allgemeine Vorschrift: Entsprechende Mengen wäßriger Lösungen von $Pb(NO_3)_2$ und Natrium-organosulfonat werden vereinigt und einige Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Man filtriert (G 3), wäscht reichlich mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet über P_4O_{10} .

1.2.1 $Pb(O_2SC_6H_5)_2$

Ansatz: 1,65 g (5 mMol) $Pb(NO_3)_2$

1,65 g (10 mMol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 2,2 g $\hat{=}$ 98 %

$C_{12}H_{10}O_4PbS_2$ (489,53)

ber. C 29,44 H 2,06 Pb 42,32

gef. C 30,29 H 2,18 Pb 42,05

1.2.2 $Pb(p-O_2SC_6H_4CH_3)_2$

Ansatz: 1,65 g (5 mMol) $Pb(NO_3)_2$

1,80 g (10 mMol) $Na(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ausbeute: 2,5 g $\hat{=}$ 93 %

$C_{14}H_{14}O_4PbS_2$ (517,58)

ber. C 32,49 H 2,73 Pb 40,03

gef. C 32,40 H 2,78 Pb 40,42

2 Triorganozinn(IV)-monosulfinate

2.1 Darstellung aus Triorganozinnschloriden und Natrium-organo- sulfinate

Allgemeine Vorschrift: 5 - 10 mmol des betreffenden Organozinnschlorids werden in etwa 50 ml THF gelöst und unter Rühren einen Tag bei Zimmertemperatur mit der äquivalenten Menge Natriumsulfinat umgesetzt. Man filtriert (G 3), wäscht zunächst mit THF und anschließend gründlich mit Wasser. Durch weiteres Waschen mit Alkohol/Äther und Trocknen über P_4O_{10} können die schwerlöslichen Triorganozinnsulfinate wasserfrei erhalten werden.

2.1.1 $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$: Wegen der guten Löslichkeit dieser Verbindung wird wie folgt verfahren: Man läßt das Reaktionsgemisch einen Tag unter Rückfluß sieden. Nach dem Erkalten filtriert man vorsichtig (G 4) die THF-unlöslichen Anteile ($NaCl$ und NaO_3SCH_3 , das in beträchtlichen Mengen entsteht) ab und engt das Filtrat etwas ein. Beim Versetzen mit Äther entstehen nochmals geringe Mengen Nebenprodukte, die ebenfalls abfiltriert werden. Beim Einengen und Abkühlen des Filtrats fällt das Trimethylzinn-methansulfinat in kristalliner Form an. Es kann durch Umfällen aus Benzol/Petroläther gereinigt werden. Hierbei scheidet sich das $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ meist als Öl ab, das aber durch Abschrecken und Anreiben leicht zur Kristallisation zu bringen ist.

Ansatz: 3,7 g (18,6 mmol) $(CH_3)_3SnCl$

1,8 g (18,6 mmol) NaO_2SCH_3

Ausbeute: 2,0 g $\hat{=}$ 50 %

$C_4H_{12}O_2SSn$ (242,89)

ber. C 19,78 H 4,98 S 13,20

gef. C 19,71 H 5,52 S 13,05

2.1.2 $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$

Ansatz: 3,85 g (10 mMol) $(C_6H_5)_3SnCl$

1,65 g (10 mMol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 4,0 g $\hat{=}$ 81 %

$C_{24}H_{20}O_2SSn$ (491,18)

ber. C 58,69 H 4,10 S 6,53 Sn 24,16

gef. C 58,81 H 3,92 S 6,65 Sn 23,70

2.1.3 $(C_6H_5)_3Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ansatz: 3,85 g (10 mMol) $(C_6H_5)_3SnCl$

1,8 g (10 mMol) $Na(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ausbeute: 3,5 g $\hat{=}$ 70 %

$C_{25}H_{22}O_2SSn$ (505,20)

ber. C 59,44 H 4,39 S 6,35 Sn 23,49

gef. C 59,33 H 4,37 S 6,72 Sn 23,21

2.1.4 $(C_6H_5)_3SnO_2SCH_3$

Ansatz: 3,85 g (10 mMol) $(C_6H_5)_3SnCl$

1,0 g (10 mMol) NaO_2SCH_3

Ausbeute: 2,0 g $\hat{=}$ 41 %

$C_{19}H_{18}O_2SSn$ (429,11)

ber. C 53,18 H 4,23 S 7,47 Sn 27,74

gef. C 52,22 H 4,98 S 7,89 Sn 27,14

2.1.5 $(C_6H_5)_3PbO_2SC_6H_5$: Triphenylbleichlorid wird mit einem Überschuß von Natrium-benzolsulfinat 7 Tage bei Zimmertemperatur in THF umgesetzt und das Reaktionsprodukt analog dem $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$ aufgearbeitet.

Ansatz: 2,37 g (5 mMol) $(C_6H_5)_3PbCl$

1,2 g (7,5 mMol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 2 g $\hat{=}$ 70 %

$C_{24}H_{20}O_2PbS$ (579,68)

ber. C 49,73 H 3,48 Pb 35,74

gef. C 50,32 H 3,52 Pb 35,40

2.2 Darstellung durch SO_2 -Einschiebung in Tetraorganozinnverbindungen

Allgemeine Vorschrift: 5 - 30 mMol des betreffenden Tetraorgano-stannans werden in einem 50 ml-Einschlußrohr oder im Kühlmantelgefäß vorgelegt und etwa 25 ml trockenes SO_2 aufkondensiert. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen (s. unten) erhält man das Monosulfinat. Nach dem Abdampfen des SO_2 nimmt man den Rückstand mit Äther auf und verarbeitet ihn der Art des Produktes entsprechend.

2.2.1 $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$: Das Rohprodukt wird abfiltriert (G 3) und in gleicher Weise wie das durch doppelte Umsetzung erhaltene Sulfinat (s. S. 91) behandelt. Führt man die Reaktion im Einschlußrohr bei tiefen Temperaturen durch, so fällt die Verbindung bereits sehr rein in nadelförmigen Kristallen an.

Ansatz: 5 g (28 mMol) $(CH_3)_4Sn$

Reaktionstemp.: -20°

Reaktionszeit: I 2 Tage (Kühlmantelgefäß)

II 3 Tage (Einschlußrohr)

Ausbeute: 5 g $\hat{=}$ 75 %

$C_4H_{12}O_2SSn$ (242,89) (I)

ber. C 19,78 H 4,98 S 13,20 Sn 48,87

gef. C 20,02 H 5,18 S 12,83 Sn 48,54

Mol.-gew. 617 (osmometr. in CHCl_3 ; Gemisch aus Dimeren und Trimeren)

970 (kryoskop. in C_6H_6 ; Tetrameres)

Leitfähigkeit:

$V = 82,95 \text{ l/Mol}$; $\Lambda = 79,25 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (H_2O , 20°)

$V = 206,5 \text{ l/Mol}$; $\Lambda = 92,0 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (H_2O , 22°)

$V = 395,0 \text{ l/Mol}$; $\Lambda = 14,2 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (Äthanol, 23°)

2.2.2 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$: Das Rohprodukt fällt ölig an und wird in Äther gelöst, mit Petroläther wieder abgeschieden und durch Waschen mit Petroläther und Dekantieren gereinigt. Die vollständige Entfernung des Lösungsmittels erreicht man durch mehrstündiges Evakuieren (Hochvak.). Beim Aufbewahren in der Kühltruhe erstarrt die Verbindung zu großen Kristallen, die aber schon bei Zimmertemperatur erweichen.

Ansatz: 3 g (12,8 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$

Reaktionstemp.: I -20° (Kühlmantelgefäß)

II $+20^\circ$ (Einschlußrohr)

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: nahezu quantitativ

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSn}$ (299,0) (I)

ber. C 32,14 H 6,74 S 10,72 Sn 39,70

gef. C 31,93 H 6,59 S 10,60 Sn 39,54

Mol.-gew. 308 (osmometr. in CHCl_3)

Leitfähigkeit:

$V = 623 \text{ l/Mol}$; $\Lambda = 16,85 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (Äthanol, 22°)

2.2.3 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnO}_2\text{S}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$: Die Verbindung fällt ebenfalls ölig an und wird wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ behandelt, ist aber im Gegensatz zu diesem nicht zur Kristallisation zu bringen.

Ansatz: 4 g (11,5 mMol) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$

Reaktionstemp.: 20°

Reaktionszeit: 2 Tage

Ausbeute: nahezu quantitativ

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{SSn}$ (411,22)

ber. C 46,73 H 8,82

gef. C 47,05 H 8,20

2.2.4 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$: Die Verbindung ist schwerlöslich und kann nur durch gründliches Waschen mit Äther gereinigt werden. Das Produkt enthält geringe Mengen des ebenfalls unlöslichen Bis(sulfinats), das sich nicht entfernen läßt.

Ansatz: 3,3g (6,8 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$

Reaktionstemp.: 20°

Reaktionszeit: 3 Tage

Ausbeute: 3 g $\hat{=}$ 80 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSn}$ (547,28)

ber. C 61,45 H 5,16 S 5,86

gef. C 59,88 H 5,07 S 6,60

2.3 Umlagerungsreaktionen der Triphenylzinn-sulfinate

Allgemeine Vorschrift: 1 - 3 mMol des jeweiligen Triphenylzinn-sulfinats werden im Einschlußrohr in etwa 25 ml trockenem Benzol suspendiert und 1 - 2 Tage auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen (nicht einfrieren!) und Öffnen der Bombenrohre filtriert man im Falle des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ ab (G 3), wäscht mit Benzol und Petroläther und trocknet am Hochvak.

Die klare Lösung des umgewandelten $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ wird eingeengt und mit Petroläther versetzt; das abgeschiedene Produkt wird filtriert (G 3), gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

2.3.1 Umlagerung von α -(C₆H₅)₃SnO₂SC₆H₅

Ansatz: 1 g (2 mMol) α -(C₆H₅)₃SnO₂SC₆H₅

Ausbeute: quantitativ

β -C₂₄H₂₀O₂SSn (491,18)

ber. C 58,69 H 4,10 S 6,53

gef. C 58,28 H 4,09 S 6,50

2.3.2 Umlagerung von (C₆H₅)₃Sn(p-O₂SC₆H₄CH₃)

Ansatz: 0,75 g (1,5 mMol) (C₆H₅)₃Sn(p-O₂SC₆H₄CH₃)

Ausbeute: 0,6 g $\hat{=}$ 80 %

C₂₅H₂₂O₂SSn (monomer) (505,20)

ber. C 59,44 H 4,39

gef. C 59,24 H 4,52

Mol.-gew. 455 (osmometr. in CHCl₃)

2.3.3 Umlagerungsversuch von (C₆H₅)₃SnO₂SCH₃

Ansatz: 0,5 g (1,2 mMol) (C₆H₅)₃SnO₂SCH₃

Reaktionszeit: 10 Tage

Ausbeute: eingesetztes Produkt wird unverändert zurück-
erhalten

C₁₉H₁₈O₂SSn (429,11)

ber. C 53,18 H 4,23

gef. C 53,15 H 4,34

3 Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate)

3.1 Darstellung durch Umsetzung von Diorganozinndichloriden mit Natrium-organosulfiniten

Allgemeine Vorschrift: 5 - 10 mMol des betreffenden Diorganozinndichlorids werden in 50 ml THF gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumsulfinit unter Rühren 1 Tag bei Zimmertemperatur umgesetzt.

Das Reaktionsgemisch wird mit THF und Wasser gut ausgewaschen und das zurückbleibende Bis(sulfonat) über $P_{4}O_{10}$ getrocknet. Die Diphenylzinn-bis(sulfonate) fallen in schlecht filtrierbarer Form an und werden daher zweckmäßig durch mehrmaliges Zentrifugieren und Dekantieren des Lösungsmittels gereinigt. Vor dem Auswaschen mit Wasser muß das THF vollständig entfernt werden. Nachfolgendes Waschen mit Alkohol und Äther ist ebenfalls zu vermeiden.

3.1.1 $(CH_3)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$

Ansatz: 2,2 g (10 mmol) $(CH_3)_2SnCl_2$

3,2 g (20 mmol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 3,6 g $\hat{=}$ 84 %

$C_{14}H_{16}O_4S_2Sn$ (431,10)

ber. C 39,01 H 3,74 S 14,88 Sn 27,53

gef. C 39,14 H 3,84 S 14,62 Sn 27,15

3.1.2 $(CH_3)_2Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_2$

Ansatz: 2,2 g (10 mmol) $(CH_3)_2SnCl_2$

3,5 g (20 mmol) $Na(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ausbeute: 4,1 g $\hat{=}$ 89 %

$C_{16}H_{20}O_4S_2Sn$ (459,15)

ber. C 41,85 H 4,39 S 13,97 Sn 25,85

gef. C 41,92 H 5,09 S 13,74 Sn 25,12

3.1.3 $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$ ist im Gegensatz zu den anderen Bis(sulfonaten) wasserlöslich und kann daher nicht quantitativ vom NaCl abgetrennt werden. Mit siedendem Alkohol lassen sich zwar kleine Mengen extrahieren, jedoch tritt unter diesen Bedingungen bereits rückläufige Reaktion ein. Durch mehrmaliges Waschen mit heißem Alkohol gewinnt man aber ein spektroskopisch reines Produkt, das nur NaCl als Beimengung enthält.

Ansatz: 2,2 g (10 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$

2,0 g (20 mMol) NaO_2SCH_3

Ausbeute: 3 g $\hat{=}$ 70 % $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2 + \text{NaCl}$

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (306,95) (aus Äthanol/Äther umgefällt)

ber. C 15,65 H 3,94 S 20,89 Sn 38,67

gef. C 13,65 H 3,51 S 20,40 Sn 36,25

3.1.4 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$

Ansatz: 1,7 g (5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$

1,65 g (10 mMol) $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$

Ausbeute: 2,5 g $\hat{=}$ 75 %

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (555,24)

ber. C 51,92 H 3,63 S 11,55 Sn 21,38

gef. C 52,11 H 3,50 S 12,05 Sn 21,09

3.1.5 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$

Ansatz: 1,7 g (5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$

1,8 g (10 mMol) $\text{Na}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

Ausbeute: 2,5 g $\hat{=}$ 72 %

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (583,29)

ber. C 53,54 H 4,15 S 10,99 Sn 20,35

gef. C 53,82 H 4,31 S 10,62 Sn 19,85

Die Verbindung läßt sich durch siebentägiges Erhitzen auf 120° mit Benzol im Einschlußrohr in eine lösliche Form umwandeln. Unter diesen Bedingungen tritt aber bereits teilweise Zersetzung ein. Zur Aufarbeitung vgl. Abschn. 2.3, S. 95.

Ansatz: 0,7 g (1,4 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$

Ausbeute: 0,5 g $\hat{=}$ 70 %

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (583,29) (umgewandelte Form)

ber. C 53,54 H 4,15

gef. C 49,69 H 4,08

3.1.6 $(C_6H_5)_2Sn(O_2SCH_3)_2$

Ansatz: 1,7 g (5 mmol) $(C_6H_5)_2SnCl_2$
 1,0 g (10 mmol) NaO_2SCH_3

Ausbeute: 1,3 g $\hat{=}$ 46 %

$C_{14}H_{16}O_4S_2Sn$ (431,10)

ber. C 39,01 H 3,74 S 14,88 Sn 27,53

gef. C 38,52 H 3,24 S 13,84 Sn 27,78

3.1.7 $(C_6H_5)_2Pb(O_2SC_6H_5)_2$: Wegen der geringen Löslichkeit des Diphenylbleidichlorids kann man nur in sehr kleinen Ansätzen mit Aceton als Lösungsmittel und einem Überschuß an Natrium-benzolsulfonat arbeiten.

Ansatz: 0,5 g (1,2 mmol) $(C_6H_5)_2PbCl_2$
 1,0 g (6 mmol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 0,8 g $\hat{=}$ 90 %

$C_{24}H_{20}O_4PbS_2$ (643,74)

ber. C 44,78 H 3,13 Pb 32,19

gef. C 45,25 H 3,24 Pb 32,40

3.2 Darstellung durch SO_2 -Einschiebungsreaktion in Tetraorganozinnverbindungen

Allgemeine Vorschrift: Die Bis(sulfinate) werden nach der gleichen Methode wie die Monosulfinate (vgl. S. 93), aber bei höherer Temperatur dargestellt. Da sie meist ausgesprochen schwerlöslich sind, lassen sie sich nur durch ausgiebiges Waschen mit organischen Lösungsmitteln (Äther, THF, Benzol) rein erhalten.

3.2.1 $(C_2H_5)_2Sn(O_2SC_2H_5)_2$: Bei der Einwirkung von flüssigem SO_2 auf $(C_2H_5)_4Sn$ bei 60° entsteht ein Reaktionsprodukt, das hauptsächlich Bis(sulfonat), Monosulfonat und Bis(triäthylzinn)-sulfat enthält (vgl. Abschn. 6.1.3.2). Die löslichen Anteile werden mit

Äther ausgewaschen und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Einengen und Abkühlen des Lösungsmittels (evtl. etwas Äther zusetzen) kristallisiert das schwererlösliche Bis(sulfinat) in reiner Form aus. Man filtriert ab (G 3) und trocknet im Hochvak.

Ansatz: 3 g (12,8 mmol) $(C_2H_5)_4Sn$

Reaktionstemp.: 60°

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 1,2 g $\hat{=}$ 25 %

$C_8H_{20}O_4S_2Sn$ (363,06)

ber. C 26,47 H 5,55 S 17,66 Sn 32,69

gef. C 25,91 H 5,76 S 17,88 Sn 32,40

Leitfähigkeit:

$V = 477 \text{ l/mol}$; $\Lambda = 304 \text{ cm}^2/\text{mol} \cdot \Omega$ (H_2O , 23°)

$V = 789 \text{ l/mol}$; $\Lambda = 15,8 \text{ cm}^2/\text{mol} \cdot \Omega$ (Äthanol, 23°)

3.2.2 $(n-C_3H_7)_2Sn[O_2S(n-C_3H_7)]_2$ entsteht in geringer Ausbeute bei der Einwirkung von flüssigem SO_2 auf $(n-C_3H_7)_4Sn$ bei Zimmertemperatur. Nach dem Abdampfen des SO_2 wird der Rückstand mit Äther aufgenommen, filtriert (G 3), reichlich mit Äther gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

Ansatz: 2,9 g (10 mmol) $(n-C_3H_7)_4Sn$

Reaktionstemp.: 20°

Reaktionszeit: 1 - 2 Tage

Ausbeute: ca. 0,3 g $\hat{=}$ 10 %

$C_{12}H_{28}O_4S_2Sn$ (419,17)

ber. C 34,39 H 6,73 S 15,30

gef. C 34,46 H 6,72 S 14,75

3.2.3 $(n-C_4H_9)_2Sn[O_2S(n-C_4H_9)]_2$ wird in sehr geringer Ausbeute bei der Umsetzung von wasserhaltigem SO_2 mit Tetra-n-butylzinn

erhalten (vgl. Abschn. 6.2.1.4). Den Inhalt des Einschlußrohrs nimmt man nach dem Abdampfen des SO_2 mit Äther auf und wäscht mit Äther und Wasser gut aus. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnSO}_3$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{O}_2\text{S}(n\text{-C}_4\text{H}_9)]_2$, aus dem sich das Bis(sulfinat) durch Kochen mit Alkohol extrahieren läßt. Die alkoholische Lösung wird stark eingeeengt und mit Äther versetzt. Das ausgeschiedene Bis(sulfinat) wird abfiltriert (G 3), mit Äther gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

Ansatz: 2,3 g (6,6 mMol) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$

25 ml SO_2 , 5 ml H_2O

Reaktionstemp.: 60°

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: $\approx 0,1 \text{ g} \hat{=} 3 \%$

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (475,28)

ber. C 40,43 H 7,64

gef. C 39,95 H 7,81

3.2.4 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist schwerlöslich und wird durch Auswaschen mit THF und Äther gereinigt.

Ansatz: 2,5 g (5,2 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$

Reaktionstemp.: 60°

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 2,7 g $\hat{=} 85 \%$

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (611,35)

ber. C 55,01 H 4,62 S 10,49

gef. C 55,14 H 5,03 S 9,58

3.2.5 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ist ebenfalls schwerlöslich und wird zur Reinigung mit Benzol ausgekocht.

Ansatz: 3 g (7 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$

Reaktionstemp.: 75°

Reaktionszeit: 2 Tage

Ausbeute: 3 g $\hat{=}$ 77 %

$C_{24}H_{20}O_4S_2Sn$ (555,24)

ber. C 51,92 H 3,63 S 11,55

gef. C 51,18 H 3,56 S 11,10

3.2.6 $(C_6H_5)_2Pb(O_2SC_6H_5)_2$ wird wie die analoge Zinnverbindung behandelt und enthält noch etwas Monosulfinat.

Ansatz: 3 g (5,8 mMol) $(C_6H_5)_4Pb$

Reaktionstemp.: 60°

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 3,5 g $\hat{=}$ 94 %

$C_{24}H_{20}O_4PbS_2$ (643,74)

ber. C 44,78 H 3,13 Pb 32,19

gef. C 46,33 H 3,49 Pb 33,55

3.3 Darstellung durch SO_2 -Einschiebung in Triphenylzinn- und -blei-monosulfinat

Allgemeine Vorschrift: 1 - 2 mMol des betreffenden Monosulfinats werden mit 20 ml flüssigem SO_2 1 Tag bei 60° im Einschlußrohr umgesetzt und das Reaktionsprodukt wie unter 3.2.5 und 3.2.6 beschrieben aufgearbeitet. - Trimethylzinn-methansulfinat löst sich zwar in flüssigem SO_2 , setzt sich aber mit diesem nicht um.

3.3.1 $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$

Ansatz: 0,7 g (1,4 mMol) $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 0,5 g $\hat{=}$ 65 %

$C_{24}H_{20}O_4S_2Sn$ (555,24)

ber. C 51,92 H 3,63

gef. C 51,82 H 3,79

3.3.2 $(C_6H_5)_2Pb(O_2SC_6H_5)_2$

Ansatz: 0,6 g (1mmol) $(C_6H_5)_3PbO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 0,6 g $\hat{=}$ 90 %

$C_{24}H_{20}O_4PbS_2$ (643,74)

ber. C 44,70 H 3,13

gef. C 44,12 H 3,12

3.4 Disproportionierung von Triphenylzinn- und -bleichlorid in flüssigem SO_2

Allgemeine Vorschrift: Das betreffende Triphenylmetallchlorid wird im Einschlußrohr in etwa 25 ml SO_2 gelöst (Sn) bzw. suspendiert (Pb) und einige Stunden auf 60° erwärmt. Die Reaktion setzt schon bei Raumtemperatur ein. Nach dem Abdampfen des SO_2 wird das Rohprodukt mit Äther (Sn), bzw. heißem THF und Aceton (Pb), gut ausgewaschen. Der Rückstand besteht aus Bis(sulfinat); aus den Filtraten können durch Einengen und Fällen mit Petroläther (Sn) bzw. Äther (Pb) die Diphenylmetalldichloride gewonnen werden. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ, nur läßt sich das $(C_6H_5)_2SnCl_2$ (Smp. 37-38°) infolge seiner großen Löslichkeit nicht vollständig isolieren.

3.4.1 Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnCl$ mit SO_2

Ansatz: 3,1 g (8 mmol) $(C_6H_5)_3SnCl$

Ausbeute: 2,1 g $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2$ $\hat{=}$ 95 %

1,0 g $(C_6H_5)_2SnCl_2$ $\hat{=}$ 75 %

$C_{24}H_{20}O_4S_2Sn$ (555,24)

ber. C 51,92 H 3,63 S 11,55

gef. C 52,07 H 3,81 S 11,40

$C_{12}H_{10}Cl_2Sn$ (343,81)

ber. C 41,92 H 2,93 Cl 20,62

gef. C 42,23 H 2,97 Cl 21,20

3.4.2 Umsetzung von $(C_6H_5)_3PbCl$ mit SO_2

Ansatz: 2,8 g (5,9 mmol) $(C_6H_5)_3PbCl$

Ausbeute: 1,7 g $(C_6H_5)_2Pb(O_2SC_6H_5)_2 \hat{=} 90 \%$

1,15 g $(C_6H_5)_2PbCl_2 \hat{=} 90 \%$

$C_{24}H_{20}O_4PbS_2$ (643,74)

ber. C 44,78 H 3,13 Pb 32,19

gef. C 45,90 H 2,79 Pb 33,10

$C_{12}H_{10}Cl_2Pb$ (432,31)

ber. C 33,34 H 2,33 Cl 16,4

gef. C 33,59 H 2,35 Cl 16,7

4 Organozinn(IV)-tris(sulfinate)

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von Phenylzintrichlorid in 50 ml THF wird bei Zimmertemperatur 2 Tage unter Rühren mit der äquivalenten Menge Natrium-organosulfinat umgesetzt. Die THF-unlösliche Fraktion (NaCl, nicht umgesetztes Sulfinat) wird vorsichtig abfiltriert (G 4), das Filtrat eingengt und mit 20 ml Äther versetzt, wobei sich geringe Mengen eines farblosen Niederschlags abscheiden. Man vervollständigt die Fällung durch erneutes Einengen und Zugabe von Petroläther. Die Tris(sulfinate) fallen meist schleimig an, lassen sich aber durch Abschrecken zur Kristallisation bringen. Man filtriert (G 3), wäscht mit Petroläther und trocknet im Hochvak. Trotz mehrmaligen Umfällens aus Benzol/Petroläther werden die Produkte nicht vollständig halogenidfrei.

4.1 $C_6H_5Sn(O_2SC_6H_5)_3$

Ansatz: 1,5 g (5 mMol) $C_6H_5SnCl_3$

2,5 g (15 mMol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: 2,5 g $\hat{=}$ 80 %

$C_{24}H_{20}O_6S_3Sn$ (619,30)

ber. C 46,55 H 3,26 S 15,53

gef. C 46,31 H 3,53 S 13,50 (Cl 2,65)

Mol.-gew. 488 (osmometr. in $CHCl_3$)

2203 (osmometr. in C_6H_6)

4.2 $C_6H_5Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_3$

Ansatz: 1,5 g (5 mMol) $C_6H_5SnCl_3$

2,7 g (15 mMol) $Na(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ausbeute: 2,8 g $\hat{=}$ 85 %

$C_{27}H_{26}O_6S_3Sn$ (661,38)

ber. C 49,03 H 3,96 S 14,54

gef. C 49,26 H 4,56 S 13,00 (Cl 1,89)

Mol.-gew. 572 (osmometr. in $CHCl_3$)

1261 (osmometr. in C_6H_6)

4.3 Umsetzung von $C_6H_5SnCl_3$ mit NaO_2SCH_3 : Mit NaO_2SCH_3 lassen sich im Mittel nur zwei Cl-Atome gegen Sulfinatrete austauschen.

Das entstehende Produkt der ungefähren Zusammensetzung

$C_6H_5SnCl(O_2SCH_3)_2$ ist schwieriger kristallin zu bringen als die aromatischen Tris-(sulfinatre). Am besten läßt man die Petrol-

äther-Fällung über Nacht stehen. Umfällen aus Benzol/Petroläther

verändert die Zusammensetzung praktisch nicht.

Ansatz: 3 g (10 mMol) $C_6H_5SnCl_3$

3 g (30 mMol) NaO_2SCH_3

Ausbeute: 3 g $\hat{=}$ 75 %

$C_8H_{11}ClO_4S_2Sn$ (389,44)

ber. C 24,67 H 2,85 S 16,47 Cl 9,10

gef. C 25,82 H 3,37 S 14,50 Cl 7,87

5 Zinn(IV)-tetrakis(sulfinate)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von $SnCl_4$ in 50 ml abs. Äthanol gibt man die äquivalente Menge Natrium-organosulfinat und läßt einen Tag unter Rühren bei Zimmertemperatur reagieren. Die alkoholunlösliche Fraktion wurde abfiltriert (G 3) und mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem Filtrat erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels amorphe Gemische uneinheitlicher Zusammensetzung, die aus partiell substituierten Zinnchloriden bestehen. Der Rückstand wird mehrmals mit je 25 ml THF extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden eingeengt und mit Äther versetzt, wobei sich das Tetrakis(sulfinat) bereits ziemlich rein abscheidet. Das Abfiltrieren muß möglichst rasch geschehen, da bei längerem Durchsaugen von Luft oberflächliche Oxydation der aromatischen Reste erfolgt, was an der rötlichen Färbung erkenntlich ist.

5.1 $Sn(O_2SC_6H_5)_4$

Ansatz: 1,3 g (5 mmol) $SnCl_4$

3,3 g (20 mmol) $NaO_2SC_6H_5$

Ausbeute: ca. 0,7 g $\hat{=}$ 20 %

$C_{24}H_{20}O_8S_4Sn$ (683,36)

ber. C 42,18 H 2,95 S 18,77

gef. C 42,62 H 3,08 S 18,50

5.2 $Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)_4$

Ansatz: 1,3 g (5 mmol) $SnCl_4$

3,5 g (20 mmol) $Na(p-O_2SC_6H_4CH_3)$

Ausbeute: 0,75 g $\hat{=}$ 20 %

$C_{28}H_{28}O_8S_4Sn$ (739,47)

ber. C 45,48 H 3,82 S 17,34

gef. C 45,93 H 4,00 S 17,00

5.3 Umsetzung von $SnCl_4$ mit NaO_2SCH_3 : Unter obigen Bedingungen erfolgt mit NaO_2SCH_3 nur partieller Halogenaustausch unter Bildung alkohollöslicher Produkte. Durch Einengen der Lösung und Fällern mit Äther erhält man Chlorsulfinate wechselnder Zusammensetzung, die nicht weiter untersucht wurden.

Ansatz: 1,3 g (5 mmol) $SnCl_4$

2,0 g (20 mmol) NaO_2SCH_3

Ausbeute: 1 g Gemisch

6 Das Verhalten von Tetraorganozinnverbindungen gegenüber flüssigem SO_2

6.1 Reaktionen mit wasserfreiem SO_2

Allgemeine Vorschrift: 3 - 5 g Tetraorganostannane werden in einem 50 ml-Einschlußrohr mit 20 - 25 ml flüssigem SO_2 unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur und Zeit) umgesetzt. Bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von SO_2 (-10°) kann man auch in einem Kühlmantelgefäß arbeiten (Methanolkühlung mit Hilfe eines Kryostaten). Der Beginn der Reaktion zeigt sich in einer intensiven Gelbfärbung. Nur bei $(C_6H_5)_4Sn$ ist äußerlich keine Veränderung zu erkennen, weshalb zunächst angenommen wurde, daß es nicht mit SO_2 reagiert²⁶⁾. Nach dem Abdampfen des SO_2 nimmt man die Reaktionsprodukte mit Äther auf und filtriert vom unlöslichen Rückstand. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und - sofern vorhanden - der Rückstand spektroskopisch untersucht. Die

Hauptprodukte sind mit Ausnahme von $(C_2H_5)_3SnO_2SC_2H_5$ und $(n-C_4H_9)_3SnO_2S(n-C_4H_9)$ (s. Abschn. 2.2.2 und 2.2.3, S. 94) äther-unlöslich und werden individuell verschieden aufgearbeitet.

6.1.1 Reaktionen bei -20°

siehe Abschnitt 2.2, S. 93.

6.1.2 Reaktionen bei Zimmertemperatur

siehe Abschnitt 2.2, S. 93 und 3.2, S. 99. Die bei der Umsetzung von $(CH_3)_4Sn$ mit SO_2 entstehenden Produkte wurden spektroskopisch identifiziert.

6.1.3 Reaktionen bei $60 - 70^{\circ}$

6.1.3.1 Umsetzung von $(CH_3)_4Sn$ mit SO_2 : Das Zinn wird quantitativ in Form von ätherunlöslichem $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$ erhalten. Das Filtrat ergibt nach Abziehen des Äthers ein übelriechendes Öl, dessen Geruch aber nach längerem Stehenlassen verschwindet. Im IR-Spektrum erkennt man die charakteristischen Absorptionen des Dimethylsulfons, das nicht weiter untersucht wurde. Das $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$ wird aus Alkohol umkristallisiert (etwas Äther zur Vervollständigung der Fällung zugeben) und im Hochvak. getrocknet. Beim Stehenlassen an der Luft geht die Verbindung in das Tetrahydrat über, das sich beim Erhitzen auf 180° wieder entwässern läßt.

Ansatz: 2,6 g (14,5 mmol) $(CH_3)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 3 g $\hat{=}$ 100 %

$C_6H_{18}O_4SSn_2$ (423,7)

ber. C 17,01 H 4,28 S 7,57 Sn 56,03

gef. C 18,26 H 4,40 S 7,50 Sn 54,96

Leitfähigkeit:

$V = 262 \text{ l/Mol}$; $\Lambda = 260,5 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (H_2O , 24°)

$V = 600,5 \text{ l/Mol}$; $\Lambda = 21,3 \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$ (Äthanol, 22°)

Tetrahydrat: $\text{C}_6\text{H}_{26}\text{O}_8\text{SSn}_2$ (495,71)

ber. C 14,54 H 5,29

gef. C 14,86 H 4,66

6.1.3.2 Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ mit SO_2 : Das ätherische Filtrat ergibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein Öl, dessen IR-Spektrum ein Gemisch aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ zeigt. Der Rückstand besteht aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$ und kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/Äther getrennt werden (vgl. S. 99); das leichterlösliche Sulfat enthält noch etwas Bis(sulfinat). Eine andere Möglichkeit zur Trennung basiert auf der geringeren Löslichkeit des Bis(sulfinats) in Wasser: Digeriert man den ätherischen Rückstand mit wenig Wasser (2-4 ml), so bleibt überwiegend das Bis(sulfinat) zurück, während das Sulfat aus der wässrigen Lösung durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol und Äther gewonnen wird.

Ansatz: 3 g (12,8 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 0,5 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_2\text{H}_5 \quad \hat{=} 15 \%$

1,2 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \quad \hat{=} 25 \%$

1,4 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4 \quad \hat{=} 40 \%$

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSn}$ spektroskopisch identifiziert

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$ s. Abschnitt 3.2.1, S. 100

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{SSn}_2$ (507,81)

ber. C 28,38 H 5,95 S 6,31

gef. C 28,17 H 5,90 S 9,68

6.1.3.3 Umsetzung von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ mit SO_2 : Man erhält ein zähes Öl, dessen IR-Spektrum auf ein Gemisch aus Sulfinat und Sulfat hinweist. Eine Auftrennung in die Komponenten ist nicht möglich.

Ansatz: 4,2 g (12 mMol) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$

Reaktionszeit: 1 Tag

6.1.3.4 Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ mit SO_2 : s. Abschn. 3.2.4, Seite 101.

6.1.3.5 Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ mit SO_2 : s. Abschn. 3.2.5, S. 101.

6.1.4 Reaktionen bei 90°

Bei höheren Temperaturen und langen Reaktionszeiten nimmt die Menge der Nebenprodukte stark zu. Wie der sehr intensive unangenehme Geruch zeigt, handelt es sich um Schwefelverbindungen in niedrigen Oxydationsstufen, die durch Auswaschen mit viel Äther entfernt werden.

6.1.4.1 Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ mit SO_2 : Als Hauptprodukt entsteht $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4$, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wird.

Ansatz: 2,4 g (10 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$

Reaktionszeit: 3 Tage

Ausbeute: 1,5 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4 \hat{=} 60 \%$

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SSn}$ (272,87)

ber. C 17,61 H 3,69 S 11,75

gef. C 17,69 H 3,60 S 11,50

6.1.4.2 Umsetzung von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ mit SO_2 : Man erhält Di-n-propylzinn-sulfat in geringer Ausbeute, das wie die analoge Äthylverbindung behandelt wird.

Ansatz: 2,9 g (10 mMol) $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$

Reaktionszeit: 3 Tage

Ausbeute: 0,2 g $\hat{=} 7 \%$

$C_6H_{14}O_4SSn$ (300,93)

ber. C 23,95 H 4,69

gef. C 24,20 H 4,98

6.1.4.3 Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ und $(C_6H_5)_4Sn$ mit SO_2 .

Unter diesen Bedingungen erhält man uneinheitliche, übelriechende amorphe Gemische, die nicht weiter untersucht wurden.

6.2 Reaktionen mit wasserhaltigem SO_2

Allgemeine Vorschrift: Die Umsetzungen werden analog Abschn. 6.1 (S. 107) unter Zugabe von 3-5 ml H_2O pro Ansatz durchgeführt. Das Aufarbeiten erfolgt in den einzelnen Fällen verschieden.

6.2.1 Reaktionen bei 60°

6.2.1.1 Umsetzung von $(CH_3)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Da diese Reaktion unabhängig vom Wassergehalt verläuft, wird nach der Vorschrift 6.1.3.1 (S. 108) verfahren. Wegen des Wasserzusatzes enthält auch das Filtrat größere Mengen $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4$, die nach Abziehen des Lösungsmittels mit dem Rückstand vereinigt und aus Äthanol umkristallisiert werden.

Ansatz: 2,8 g (15,7 mmol) $(CH_3)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 3 g $[(CH_3)_3Sn]_2SO_4 \hat{=} 90 \%$

$C_6H_{18}O_4SSn_2$ (423,7)

ber. C 17,01 H 4,28 S 7,57

gef. C 17,01 H 4,37 S 7,57

6.2.1.2 Umsetzung von $(C_2H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Die Reaktionsprodukte werden mit Äther aufgenommen, filtriert (G 3) und der Rückstand zuerst mit Äther und dann mit wenig Wasser (2-3 ml) gewaschen. Unter diesen Bedingungen bleiben $(C_2H_5)_2SnSO_2$ und

$(C_2H_5)_2Sn(O_2SC_2H_5)_2$ ungelöst zurück, während aus dem Filtrat durch Eindampfen und Fällern mit Alkohol und Äther das $(C_2H_5)_2SnSO_4$ gewonnen wird. Das Bis(sulfinat) trennt man durch Waschen mit viel Wasser vom Sulfit ab. Dieses wird durch Kochen mit Alkohol nochmals gereinigt und über P_4O_{10} getrocknet.

Ansatz: 3 g (12,8 mmol) $(C_2H_5)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 1,5 g $(C_2H_5)_2SnSO_3 \hat{=} 50 \%$

1,0 g $(C_2H_5)_2Sn(O_2SC_2H_5)_2 \hat{=} 20 \%$

0,5 g $(C_2H_5)_2SnSO_4 \hat{=} 15 \%$

$C_4H_{10}O_3SSn$ (256,88)

ber. C 18,70 H 3,92 S 12,48

gef. C 18,65 H 4,00 S 12,70

$C_8H_{20}O_4S_2Sn$ (363,06)

ber. C 26,47 H 5,55 S 17,66

gef. C 25,33 H 5,41 S 15,30

$C_4H_{10}O_4SSn$ (272,87)

ber. C 17,61 H 3,69 S 11,75

gef. C 17,69 H 3,74 S 11,30

6.2.1.3 Umsetzung von $(n-C_3H_7)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Man verfährt gemäß 6.2.1.2 (S. 111), jedoch sind die Ausbeuten so gering, daß nur das $(n-C_3H_7)_2SnSO_4$ analytisch gesichert werden konnte. $(n-C_3H_7)_2SnSO_3$ und $(n-C_3H_7)_2Sn[O_2S(n-C_3H_7)]_2$ wurden auf Grund der guten Übereinstimmung mit den IR-Spektren der analogen n-Butylzinnverbindungen identifiziert.

Ansatz: 2,9 g (10 mmol) $(n-C_3H_7)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 0,2 g $(n-C_3H_7)_2SnSO_4 \hat{=} 7 \%$

$(n-C_3H_7)_2SnSO_3$, $(n-C_3H_7)_2Sn[O_2S(n-C_3H_7)]_2 < 1 \%$

Sulfat: $C_6H_{14}O_4SSn$ (300,93)

ber. C 23,95 H 4,69

gef. C 24,05 H 4,81

6.2.1.4 Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Das ölige Reaktionsprodukt wird durch Zugabe von Äther und Anreiben zur Kristallisation gebracht, filtriert (G 3) und mit Äther und Wasser ausgewaschen. Im Filtrat bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Öl zurück, das überwiegend $(n-C_4H_9)_3SnO_2S(n-C_4H_9)$ enthält. Der Rückstand wird getrocknet, mit Alkohol ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man geringe Mengen Bis(sulfinat); der Rückstand besteht aus reinem $(n-C_4H_9)_2SnSO_3$ in Form schöner, perlmuttartiger Kristallblättchen. Die Ausbeuten an Sulfit und Bis(sulfinat) nehmen bei Verdoppelung des Ansatzes nicht wesentlich zu.

Ansatz: 2,3 g (6,6 mmol) $(n-C_4H_9)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 0,3 g $(n-C_4H_9)_2SnSO_3 \hat{=} 15 \%$

0,1 g $(n-C_4H_9)_2Sn[O_2S(n-C_4H_9)]_2 \hat{=} 3 \%$

Rest: $(n-C_4H_9)_3SnO_2S(n-C_4H_9)$

$C_8H_{18}O_3SSn$ (312,98)

ber. C 30,70 H 5,80 S 10,24

gef. C 30,92 H 5,97 S 9,72

$C_{16}H_{36}O_4S_2Sn$ s. Abschnitt 3.2.3, S. 100

$C_{16}H_{36}O_2SSn$ spektroskopisch identifiziert

6.2.1.5 Umsetzung von $(C_6H_5CH_2)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Das Reaktionsprodukt fällt ebenfalls schleimig an, kann aber durch Zugabe von Aceton leicht in eine filtrierbare Form gebracht werden. Der Rückstand besteht aus $(C_6H_5CH_2)_2Sn(O_2SCH_2C_6H_5)_2$, das Filtrat wurde nicht näher untersucht. Die Reaktion verläuft also fast genauso wie unter Wasserausschluß.

Ansatz: 2,8 g (5,8 mMol) $(C_6H_5CH_2)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 1 g $\hat{=}$ 30 %

$C_{28}H_{28}O_4S_2Sn$ spektroskopisch identifiziert

6.2.1.6 Umsetzung von $(C_6H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Die Reaktion verläuft analog 6.2.1.5 (S. 113). In beiden Fällen sind die Ausbeuten wesentlich geringer als beim Arbeiten unter Wasserausschluß.

Ansatz: 4,2 g (10 mMol) $(C_6H_5)_4Sn$

Reaktionszeit: 1 Tag

Ausbeute: 1 g $(C_6H_5)_2Sn(O_2SC_6H_5)_2 \hat{=}$ 20 %

$C_{24}H_{20}O_4S_2Sn$ spektroskopisch identifiziert

6.2.2 Reaktionen bei 80 - 90°

6.2.2.1 Umsetzung von $(C_2H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Das Öffnen des Einschlußbrohrs erfolgt wegen des "umwerfenden" Geruchs der Nebenprodukte zweckmäßig im Abzug. Man nimmt mit Äther auf, filtriert (G 3) und wäscht gründlich mit Äther. Das Filtrat wird verworfen, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Wie das IR-Spektrum zeigt, besteht das verbleibende Produkt etwa aus gleichen Teilen Diäthylzinn-sulfit und -sulfat. Da das $(C_2H_5)_2SnSO_4$ bei der Reaktion mit wasserfreiem SO_2 in besserer Ausbeute entsteht, wurde das Gemisch nicht weiter aufgearbeitet.

Ansatz: 4,5 g (19 mMol) $(C_2H_5)_4Sn$

Reaktionszeit: 3 Tage

Ausbeute: 3,6 g $(C_2H_5)_2SnSO_3 + (C_2H_5)_2SnSO_4 \hat{=}$ 75 %

spektroskopisch identifiziert

6.2.2.2 Umsetzung von $(n-C_4H_9)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Das ölige Reaktionsprodukt wird mit Äther gefällt, abfiltriert (G 3) und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde verworfen, der Rückstand mit

Alkohol ausgekocht. Nach dem Trocknen über P_4O_{10} erhält man reines $(n-C_4H_9)_2SnSO_4$, das dem Di-n-butylzinn-sulfit sehr ähnlich sieht. Im Gegensatz zu $(C_2H_5)_4Sn$ läßt sich kein Sulfit nachweisen.

Ansatz: 2,75 g (8 mmol) $(n-C_4H_9)_4Sn$

Reaktionszeit: 2 Tage

Ausbeute: 1,1 g $(n-C_4H_9)_2SnSO_4 \hat{=} 42 \%$

$C_8H_{18}O_4SSn$ (328,98)

ber. C 29,21 H 5,52 S 9,75

gef. C 29,68 H 5,59 S 10,10

6.2.2.3 Reaktion von $(C_6H_5)_4Sn$ mit $SO_2 + H_2O$: Das ölige Reaktionsprodukt wird mit Äther versetzt und vorsichtig filtriert (G 4). Wie die Elementaranalyse zeigt, besteht der blaßgelbe Rückstand nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen fast ausschließlich aus SnO_2 (83 %) mit geringen organischen Verunreinigungen.

Ansatz: 2,4 g (5,6 mmol) $(C_6H_5)_4Sn$

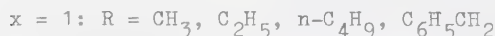
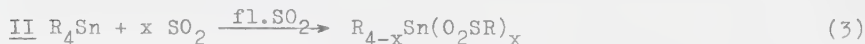
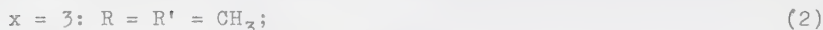
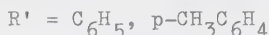
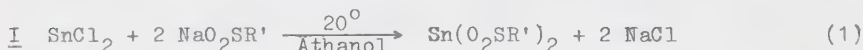
Reaktionszeit: 2 Tage

Ausbeute: 0,8 g $SnO_2 \hat{=} 95 \%$

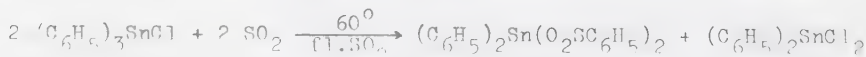
ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich überwiegend mit der Darstellung von Sulfinato-Komplexen des Zinns und ihrer strukturellen Untersuchung auf spektroskopischem Wege unter besonderer Berücksichtigung der Mössbauer-Spektroskopie.

Diese Verbindungsklasse erhält man sowohl durch direkte Umsetzung von SnCl_2 und Organozinnchloriden, bzw. SnCl_4 , mit Natrium-organo-sulfinaten in geeigneten Lösungsmitteln (I), als auch durch SO_2 -Einschiebung in Tetraorganostannane (II), welche wahrscheinlich nach einem S_{Ei} -Mechanismus verläuft:



Triphenylzinnchlorid reagiert als einziges bisher bekanntes Organozinnchlorid mit SO_2 unter gleichzeitiger Disproportionierung:



Die Reaktion läßt sich auch auf $(C_6H_5)_3PbCl$ übertragen und steht im Gegensatz zur Einwirkung von SO_2 auf Organoaluminiumchloride, bei der die Al-Cl-Bindung erhalten bleibt.

Die Zinn(II)-sulfinate stellen schwerlösliche, vermutlich polymere Feststoffe dar. Auf Grund der IR- und Mössbauer-Spektren liegt wie bei $SnCl_2$ und den Zinn(II)-carboxylaten eine ψ -tetraedrische Konfiguration vor: ein Sulfinato-Ligand ist also jeweils über beide O-Atome, der andere aber nur über ein Sauerstoffatom an das Metall gebunden. Im Gegensatz dazu ist der RSO_2^- -Ligand in den Blei(II)-sulfinate über beide O-Atome mit dem Koordinationszentrum verknüpft.

Von den Triorganozinn(IV)-monosulfinate besitzen die höheren aliphatischen Verbindungen niedrige Schmelzpunkte, während die Methyl-, Benzyl- und Phenylzinn-sulfinate Feststoffe darstellen. Die aromatischen Derivate sind polymer gebaut und ausgesprochen schwerlöslich. Trimethylzinn-methansulfinat liegt im Gegensatz zur monomeren Äthylverbindung in verdünnter Lösung tetramer vor. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und zeigt die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten.

Alle Monosulfinate des Zinns sind auf Grund von IR-, Raman-, 1H -NMR- und Mössbauer-Spektren fünffach koordinierte Sulfinato-O, O'-Komplexe; in den meisten Fällen ist das Zinnatom trigonal-bipyramidal von den Liganden umgeben, die R_3Sn -Gruppe also planar angeordnet. Ein ionischer Aufbau kommt wegen der langwelligen Lage der ν_{as} und $\nu_s(SO_2)$ nicht in Betracht.

Das durch Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnCl$ mit $NaO_2SC_6H_5$ gewonnene $\alpha-(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$ läßt sich durch Erhitzen mit Benzol im Einschlußrohr auf 100° in eine β -Modifikation umwandeln; das polymere $(C_6H_5)_3Sn(p-O_2SC_6H_4CH_3)$ geht unter den gleichen Bedingungen

in die monomere (lösliche) Form über.

Für $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ wird eine vollständige Zuordnung des Schwingungsspektrums gegeben.

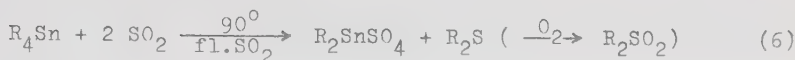
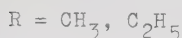
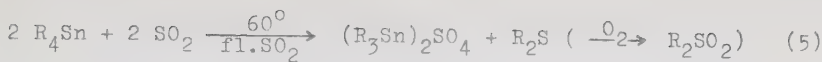
Sämtliche Diorganozinn(IV)-bis(sulfinate) sind schwerlösliche, sehr stabile, hochschmelzende, polymere Festkörper mit oktaedrischer Konfiguration. Aus der geringen Frequenzdifferenz der ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ folgt eine Sulfinato-0,0'-Verknüpfung. In den Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylderivaten treten vermutlich Rotationsisomere auf.

Im Gegensatz dazu stellen die Organozinn(IV)-tris(sulfinate) Molekülverbindungen mit guter Löslichkeit in organischen Solvenzien, aber geringer thermischer Stabilität, dar. Die Struktur ist aus den Spektren nicht eindeutig zu ermitteln; entweder liegt ein siebenfach koordinierter Tris(Sulfinato-0,0')-Komplex oder ein gemischter Typ mit oktaedrischer Konfiguration vor.

Die stabileren Zinn(IV)-tetrakis(sulfinate) sollten auf Grund des IR-Spektrums als Mono-0-Verbindungen auftreten; die chemischen Eigenschaften und das Mössbauer-Spektrum sprechen aber eher für eine oktaedrische Anordnung, bei der je zwei RSO_2^- -Reste über ein Sauerstoffatom, bzw. über beide O-Atome, an das Metall gebunden sind.

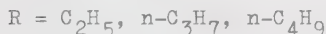
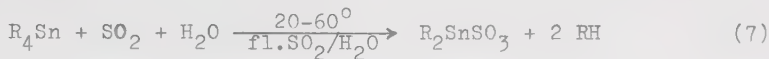
Ein weiterer Teil der Arbeit behandelt die systematische Untersuchung von SO_2 -Einschiebungsreaktionen an Tetraorganostannanen. Die Art der Reaktionsprodukte hängt wesentlich von Temperatur, Reaktionszeit und Wassergehalt des Schwefeldioxids ab.

Mit wasserfreiem SO_2 entstehen bei tiefen Temperaturen meist Mono-sulfinate, bei höheren dagegen überwiegend Bis(sulfinate) und - infolge von Nebenreaktionen - Bis(trialkylzinn)- und Dialkylzinn-sulfate, vermutlich nach den Gleichungen:



Tetrabenzyl- und Tetraphenylzinn bilden keine Sulfate, Tetramethylzinn reagiert nur bis zur Stufe des Monosulfinats.

Mit wasserhaltigem SO₂ erfolgt allein mit (C₂H₅)₄Sn, (n-C₃H₇)₄Sn und (n-C₄H₉)₄Sn ein anderer Reaktionsverlauf, der zur Bildung von Dialkylzinn-sulfiten als Hauptprodukt führt:



Unter schärferen Bedingungen (90°, 3 Tage) erhält man überwiegend Dialkylzinn-sulfate; (C₆H₅)₄Sn wird vollständig zu SnO₂ abgebaut. Alle dargestellten Sulfate und Sulfiten sind stabile, hochschmelzende, in den meisten Solvenzien schwerlösliche, polymere Feststoffe. Die Sulfate des Typs (R₃Sn)₂SO₄ sind fünffach, die der Form R₂SnSO₄ sechsfach koordiniert; die Koordinationszahl der Sulfiten R₂SnSO₃ läßt sich nicht eindeutig bestimmen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen umfassen alle Koordinationszahlen des Zinns; eine Darstellung von S- oder O,S-Sulfinaten ist bisher nicht gelungen. In aromatischen Sulfinaten mit gleichem Rest R am Sn- und S-Atom kann die Verteilung von R auf diese Atome unmittelbar dem IR-Spektrum entnommen werden.

Mit Hilfe des symmetrischen, gewinkelten Dreimassenmodells wird schließlich eine Beziehung zwischen dem O-S-O-Bindungswinkel 2α und der Frequenzdifferenz Δν der SO₂-Valenzschwingungen in Sulfi-

nato-Komplexen hergeleitet, die sich in die Gleichung

$$\underline{y = 0,1 x + 98} \quad (y = 2\alpha, x = \Delta\nu) \quad (8)$$

fassen läßt. Die gefundenen Bindungswinkel, sowie die ebenfalls berechneten Kraftkonstanten und Bindungsgrade, stimmen gut mit der Erwartung überein. Damit gestattet die aufgestellte Beziehung eine spektroskopische Unterscheidung zwischen S- und O,O'-Komplexen.

LEBENS LAUF

Udo Rainer Kunze,

geboren am 22. Januar 1944 in Coburg

als Sohn des kfm. Angestellten Otto Kunze und
seiner Ehefrau Jenny, geb. Sandner.

Schulbildung und Studium:

1950 - 1951 Volksschule in Apolda/Thüringen

1951 - 1954 Volksschule in Rodach bei Coburg

1954 - 1963 Oberrealschule "Ernestinum" in Coburg

Reifezeugnis dieser Schule vom 17. Juli 1963

Seit dem Wintersemester 1963/64 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 16. Dezember 1965

Diplomchemiker-Hauptexamen im Mai 1968

Diplomarbeit von Juni 1968 bis Februar 1969:

"Präparative und spektroskopische Untersuchungen an der
Trifluordithioessigsäure und einiger ihrer Derivate."

Seit März 1969 Doktorand am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
